

明 細 書

積層型圧電素子

技術分野

[0001] 本発明は、積層型圧電素子および噴射装置に関し、例えば、自動車エンジンの燃料噴射装置、インクジェット等の液体噴射装置、光学装置等の精密位置決め装置や振動防止装置等に搭載される駆動素子、ならびに燃焼圧センサ、ノックセンサ、加速度センサ、荷重センサ、超音波センサ、感圧センサ、ヨーレートセンサ等に搭載されるセンサ素子、ならびに圧電ジャイロ、圧電スイッチ、圧電トランス、圧電ブレーカー等に搭載される回路素子に用いられる積層型圧電素子および噴射装置に関するものである。

背景技術

[0002] 従来より、積層型圧電素子を用いたものとしては、圧電体と内部電極を交互に積層した積層型圧電アクチュエータが知られている。積層型圧電アクチュエータには、同時焼成タイプと、圧電磁器と内部電極板を交互に積層したスタックタイプの2種類に分類されており、低電圧化、製造コスト低減の面から考慮すると、薄層化に対して有利であることと、耐久性に対して有利であることから、同時焼成タイプの積層型圧電アクチュエータが優位性を示しつつある。

[0003] 図2は、特許文献1に示す従来の積層型圧電素子を示すもので、圧電体21と内部電極22を交互に積層した積層体200と互いに対向する一対の側面に形成された外部電極23とから構成されている。積層体200は、それを構成する圧電体21と内部電極22とが交互に積層されてなるが、内部電極22は圧電体21主面全体には形成されず、いわゆる部分電極構造となっている。この部分電極構造の内部電極22を一層おきに異なる積層体200の側面に露出するように左右互い違いに積層している。なお、積層体200の積層方向における両主面側は不活性層24、24が積層されている。そして、積層体200の互いに対向する一対の側面に上記露出する内部電極22同士を接続するように外部電極23が形成され、内部電極22を一層おきに接続することができる。

- [0004] 従来の積層型圧電素子を圧電アクチュエータとして使用する場合には、外部電極23にさらにリード線が半田により固定され、外部電極23間に所定の電位がかけられて駆動させる。特に、近年においては、小型の積層型圧電素子は大きな圧力下において大きな変位量を確保する要求があるため、より高い電界を印加し、長時間連続駆動させることが行われている。
- [0005] 積層型圧電素子は以下のようにして製造される。まず、圧電体21の原料を含むセラミックグリーンシートに内部電極ペーストを図2のような所定の電極構造となるパターンで印刷し、この内部電極ペーストが塗布されたグリーンシートを複数積層して得られた積層成形体を作製し、これを焼成することによって積層体200を作製する。その後、積層体200の一对の側面に外部電極23を焼成によって形成して積層型圧電素子が得られる。
- [0006] 従来の積層体200を製造するにあたって、アルカリ金属が混入することがある。即ち、グリーンシートに混入された圧電体21の原料およびバインダー原料にアルカリ金属が酸化物、炭酸塩あるいは硝酸塩などの組成物として含まれていたり、不可避不純物として混入したりする。また、焼結性を向上する目的で、ガラス粉末を圧電体21の原料に添加することがあるが、多くのガラス粉末にはアルカリ金属の酸化物が含まれている。さらに、製造工程において、圧電体21の原料を混合粉砕する粉砕ボールから混入したり、焼成雰囲気から拡散したりする。
- [0007] 一方、ハロゲン元素も混入することがある。即ち、圧電体21の原料およびバインダー原料にハロゲン元素がフッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ素化物あるいはアスタチン化合物として含まれていたり、不可避不純物として混入したりする。また、製造工程において、混合粉砕に水を用いたり、圧電体21の原料を長期保管しているとハロゲン元素の混入が発生したりする。さらに、圧電体21の原料を混合粉砕する粉砕ボールから混入したり、焼成雰囲気から拡散したりする。
- さらに、上述したアルカリ金属とハロゲン元素の双方は人体からNaCl等の化合物により混入することもある。
- [0008] また、従来から内部電極22としては、銀とパラジウムの合金が用いられ、さらに、圧電体21と内部電極22を同時焼成するために、内部電極22の金属組成は、銀70wt

%、パラジウム30wt%にして用いていた(例えば、特許文献2参照)。

このように、銀100%の金属組成からなる内部電極ではなく、パラジウムを含む銀・パラジウム合金含有の金属組成からなる内部電極を用いるのは、パラジウムを含まない銀100%組成では、一対の対向する電極間に電位差を与えた場合、その一対の電極のうちの正極から負極へ電極中の銀が素子表面を伝わって移動するという、いわゆるシルバーマイグレーション現象が生じるからである。この現象は、高温、高湿の雰囲気中で、特に著しく発生する。

[0009] 内部電極22を製造するにあたって、内部電極22にアルカリ金属が混入することがある。即ち、内部電極22の原料ならびにバインダー原料にアルカリ金属が酸化物、炭酸塩あるいは硝酸塩などの組成物として含まれていたり、不可避不純物として混入したりする。また、焼結性を向上する目的で、ガラス粉末を内部電極22の原料に添加することがあるが、多くのガラス粉末にはアルカリ金属の酸化物が含まれている。さらに、製造工程において、内部電極22の原料を混合粉砕する粉砕ボールから混入したり、焼成雰囲気から拡散したりする。

[0010] 一方、内部電極22にハロゲン元素も混入することがある。即ち、内部電極22の原料ならびにバインダー原料にハロゲン元素がフッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ素化物あるいはアスタチン化合物として含まれていたり、不可避不純物として混入したりする。また、製造工程において、内部電極22の原料を長期保管しているとハロゲン元素の混入が発生したりする。さらに、焼成雰囲気から拡散したりする。

さらに、上述したアルカリ金属とハロゲン元素の双方は人体からNaCl等の化合物により混入することもある。

[0011] 従来の外部電極23を製造するにあたって、外部電極23にアルカリ金属が混入することがある。即ち、外部電極23の原料およびバインダー原料にアルカリ金属が酸化物、炭酸塩あるいは硝酸塩などの組成物として含まれていたり、不可避不純物として混入したりする。また、焼結性を向上する目的で、ガラス粉末を外部電極23の原料に添加することがあるが、多くのガラス粉末にはアルカリ金属の酸化物が含まれている。さらに、製造工程において、外部電極23の原料を混合粉砕する粉砕ボールから混入したり、焼成雰囲気から拡散したりする。

[0012] 一方、外部電極23にハロゲン元素も混入することがある。即ち、外部電極23の原料およびバインダー原料にハロゲン元素がフッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ素化物あるいはアスタチン化合物として含まれていたり、不可避不純物として混入したりする。また、製造工程において、混合粉碎に水を用いたり、外部電極23の原料を長期保管しているとハロゲン元素の混入が発生したりする。また、外部電極23の原料を混合粉碎する粉碎ボールから混入したり、焼成雰囲気から拡散したりする。

さらに、上述したアルカリ金属とハロゲン元素の双方は人体からNaCl等の化合物により混入することもある。

[0013] また、積層型圧電素子を製造するにあたって、圧電体21の原料およびバインダーからなるグリーンシートに、内部電極22の原料及びバインダーからなる原料ペーストを印刷したものを複数枚積層して焼成する際に、圧電体21および内部電極22に含まれる上述のアルカリ金属の濃度が大きい方から小さいほうへ拡散がおこることがある。この時、拡散する距離は焼成温度、焼成時間、そして濃度の比で異なってくる。また同様に、圧電体21および内部電極22に含まれるハロゲン元素の濃度が大きい方から小さいほうへ拡散がおこることもある。この時、拡散する距離は焼成温度、焼成時間、そして濃度の比で異なってくる。

[0014] さらに、積層体200の一对の側面に、外部電極23の原料及びバインダーからなる原料ペーストを印刷して焼成する際に、外部電極23および外部電極23と接する圧電体21に含まれるアルカリ金属の濃度が大きい方から小さいほうへ拡散がおこることもある。この時、拡散する距離は焼成温度、焼成時間、そして濃度の比で異なってくる。同時に、外部電極23および外部電極23と接する内部電極22に含まれるアルカリ金属の濃度が大きい方から小さいほうへ拡散がおこることもある。この時、拡散する距離は焼成温度、焼成時間、そして濃度の比で異なってくる。

[0015] 同様に外部電極23および外部電極23と接する圧電体21に含まれるハロゲン元素の濃度が大きい方から小さいほうへハロゲン元素の拡散がおこることがある。この時、拡散する距離は焼成温度、焼成時間、そして濃度の比で異なってくる。同時に、外部電極23および外部電極23と接する内部電極22に含まれるハロゲン元素の濃度が大きい方から小さいほうへハロゲン元素の拡散がおこることもある。この時拡散する距

離は焼成温度、焼成時間、そして濃度の比で異なってくる。

[0016] なお、アルカリ金属はセラミックの焼結進行に非常に効果的であり、古くから焼結助剤として使われていたが、アルカリ金属の添加が多すぎると高周波誘電損失が大きくなるため、高周波誘電損失が大きくなると信号の伝送損失が大きくなる問題が発生するICパッケージや、高周波誘電損失が大きくなると品質係数Q値が小さくなる問題や自己発熱等の問題が発生するコンデンサなどに用いられるセラミックにおいては、高周波誘電特性を優先することから、誘電損失を小さくする目的でアルカリ金属を少なくすることが行われていた。これに対して、積層型圧電素子においては、これらの用途と異なり、直流高電圧で素子を駆動させるとともに、1kHz以下の低い周波数で使用されることから、高周波誘電特性は優先するものではなく、圧電体21に高電圧での絶縁特性を得るために、緻密な焼結体を形成することが求められていたため、各種焼結助剤としてアルカリ金属を用いることが行われてきた。

[0017] 従来より、強誘電性セラミックスまたは圧電セラミックスとして、 $\text{PbTiO}_3\text{--PbZrO}_3$ （以下PZTと略す）を主成分とする複合ペロブスカイト型化合物がある。これらの材料は、その構成成分がほとんど全部セラミックスであり、原料あるいは仮焼粉末を所定の形状に成形した後、高温で焼成して作製される。これら従来の圧電セラミックスでは、成分の組成比を選ぶことにより用途に応じて種々の特性の圧電セラミックスが作製され、アクチュエータ、セラミックフィルタ、圧電プザーなどの用途に用いられている。例えば、圧電アクチュエータは、磁性体にコイルを巻いた従来の電磁式アクチュエータと比較して消費電力や発熱量が少なく、応答速度に優れるとともに変位量が大きく、寸法、重量が小さいなどの優れた特徴を有している。しかし、PZT系セラミックスは4点曲げ強度が100MPa程度であることや、加工時に割れや欠けを生じやすいという欠点がある。

[0018] そこで、特許文献3には、研削加工時の欠けや割れの抑制を目的として、副成分としてFeを0.01〜0.3重量%、Alを0.01〜0.04重量%、Siを0.01〜0.04重量%含有するPZT系圧電セラミックスが開示されている。

特許文献1に示されたPZT系圧電セラミックスでは、副成分として含有するAl、Siが焼結段階において液相を形成しやすく、焼結終了後において焼結体の結晶粒界

に $\text{PbO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ を主体とするガラス相を形成する。これにより、これらの副成分を含まない圧電セラミックスより低い温度で焼結体を緻密化でき、また結晶を粒成長させることができる。このために研削加工時の割れや欠けを抑制できることと、上記ペロブスカイト型化合物よりガラス相の方が破壊靱性値が高いため、焼結体の破壊靱性値を高めることができる。

- [0019] また、積層型圧電素子としては、圧電体と内部電極を交互に積層した積層型圧電アクチュエータが知られている。積層型圧電アクチュエータには、同時焼成タイプと、圧電磁器と内部電極板を交互に積層したスタックタイプとの2種類に分類されており、低電圧化、製造コスト低減の面から考慮すると、同時焼成タイプの積層型圧電アクチュエータが薄層化に対して有利であるために、その優位性を示しつつある。

特許文献1:特開昭61-133715号公報

特許文献2:実開平1-130568号公報

特許文献3:特開平14-220281公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0020] しかしながら、積層型圧電素子を高温、高圧力の環境下で使用する場合、積層型圧電素子の温度が上昇すると、それに含まれる以下の2つの不純物がイオン化することで積層型圧電素子の固有抵抗が変化して変位量が変わるという問題があった。

従って、上述に説明した従来の積層型圧電素子を、自動車エンジンの燃料噴射装置等のように長期間にわたって使用する場合には、所望の変位量が次第に変化して装置が誤作動する問題を生じていたため長期間連続運転における変位量の変化の抑制と耐久性向上が求められていた。

- [0021] また、圧電体は使用する環境温度により変位量が変わる特性を有していることから、素子温度が上昇することで内部電極の体積膨張が発生し、圧電アクチュエータ変位量が変わる問題があった。また、変位量が駆動中に変わることによって電圧制御する電源に対する負荷変動が生じ、電源に負担をかける問題が生じていた。さらには、変位量の変化率が大きいと、変位量自体が急激に劣化するだけでなく、素子温

度上昇が放熱量を上回ると熱暴走現象が生じて素子が破壊する問題があった。

[0022] さらに、近年においては、圧電アクチュエータを噴射装置に設置し、大きな圧力下において大きな変位量を確保するため、より高い電界を印加し、長時間連続駆動させることが行われている。しかしながら、圧電アクチュエータに高電界を印加すると、内部電極と外部電極との接合部が電気伝導の経路が狭くなることによる著しい局部熱を発し、これにより、圧電アクチュエータの伸縮能が低下し、圧電アクチュエータを利用した噴射装置の長期連続駆動が困難となっていた。

[0023] また、上記の素子温度上昇を抑制するために、比抵抗の小さい内部電極が求められていた。しかしながら、銀－パラジウム合金の比抵抗値は、その組成比によって銀、またはパラジウム単体の比抵抗よりも著しく高い抵抗となり、銀70重量%、パラジウム30重量%の銀－パラジウム合金の組成では、パラジウム単体の1.5倍の抵抗になるという問題があった。しかも、内部電極の焼結密度が低くなれば、さらに高い抵抗になった。

[0024] しかし、特許文献3に示された圧電セラミックスでは、体積固有抵抗の経時変化など信頼性、耐久性の点で劣るという問題があった。例えば、圧電セラミックスを車載用圧電アクチュエータなどとして用いる場合には、信頼性、耐久性は非常に重要な要素となる。

また、圧電セラミックスを加工する際や、超音波洗浄を行うと脱粒を起こすため面粗さが低下することや、磁器表面だけでなく、内部の結晶粒にもダメージを与え、耐久性が低下するという問題がある。

[0025] そこで、本発明は、上述の問題点に鑑みて成されたものであり、高電圧、高圧力の環境下で長期間連続駆動させた場合でも、変位量が変わることがなく、耐久性に優れた積層型圧電素子を提供することを目的とする。

また、本発明は、高電界、高圧力下で長期間連続駆動させた場合でも、絶縁破壊することなく、耐久性に優れた圧電セラミックスおよびこれを用いた積層型圧電素子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0026] 本発明者らは、変位量が変わることがなく、耐久性に優れた積層型圧電素子を

提供するために、検討を進めた結果、以下のようなことがわかってきた。

まず第1に、アルカリ金属を主成分としない圧電体において、圧電体21中に不純物としてアルカリ金属を一定量以上含む場合に、上述の変位量の変化が生じる。即ち、アルカリ金属を主成分としない場合には主に圧電体中にアルカリ金属がイオンとして存在するケースが多くなり、このような状態で積層型圧電素子の外部電極に電圧を印加すると、特に、高電圧の直流電界で駆動させると、アルカリ金属イオンが内部電極間を移動し、これを長時間連続駆動させると、積層型圧電素子の固有抵抗が変化して、本来の変位量が減少していくものと考えられる。

[0027] さらに、アルカリ金属イオンが局部的に集中した場合は、内部電極間に局部的に短絡が生じて駆動が停止するという問題もあった。この短絡は高温で湿度の高い環境下で駆動させた場合に発生しやすいものでもあった。

[0028] このアルカリ金属を含有する問題は圧電体に含まれている場合だけでなく、内部電極に含有する場合には、積層型圧電素子の外部電極に電圧を印加した場合、特に、高電圧の直流電界で駆動させると、アルカリ金属イオンがプラス極となる内部電極から圧電体を介してマイナス極となる内部電極間へと移動することで、積層型圧電素子の固有抵抗が変化して、本来の変位量が減少していくものと考えられる。さらに、外部電極に含有する場合には、積層型圧電素子の外部電極に電圧を印加した場合、特に、高電圧の直流電界で駆動させると、アルカリ金属イオンがプラス極となる外部電極から、同じくプラス極となる内部電極または圧電体を介してマイナス極となる内部電極間へと移動することで、積層型圧電素子の固有抵抗が変化して、本来の変位量が減少していくものと考えられる。

[0029] これらの任意の箇所で発生するアルカリ金属イオンの移動により、積層型圧電素子の固有抵抗が変化して変位量が変化するという問題があった。そして、アルカリ金属イオンの移動はアルカリ金属イオン濃度の大きい方から小さい方へアルカリ金属イオンが拡散することで生じると同時に外部から印加される電圧に対してはアルカリ金属イオンの極性と反対のマイナス極方向へ選択的に移動する。

[0030] 第2に、圧電体中に不純物としてハロゲン元素を含む場合、上述の変位量の変化は圧電体中にハロゲン元素がイオンとして存在する場合に生じる。即ち、積層型圧電

素子の外部電極に電圧を印加した場合、特に、高電圧の直流電界で駆動させると、ハロゲン元素がイオン化して電解質成分として金属イオンが移動してしまい、本来の素子の固有抵抗が変化して変位量を減少させているものと考えられる。従って、このような移動が多くなると内部電極や外部電極に含まれている金属のマイグレーションが加速し、内部電極間で局部的に短絡を起こしやすく駆動が停止するという問題もあった。この短絡は高温で湿度の高い環境下で駆動させた場合に発生しやすいものでもあった。

[0031] このハロゲン元素を含有する問題は圧電体に含まれている場合だけでなく、内部電極や外部電極において、イオン化した塩素等のハロゲンが外気の水分と結びつき電解質成分を形成することで、塩酸と同等の効果を発現して電極を腐食したり、素子に高電圧を加えた場合にスパークしたり、電解質成分に電極を構成する金属がイオンとして溶解して、電極構成金属とハロゲンからなる析出物を形成して絶縁不良を起こして駆動が停止する問題があった。さらに、内部電極に含有する場合には、積層型圧電素子の外部電極に電圧を印加した場合、特に、高電圧の直流電界で駆動させると、ハロゲンイオンがマイナス極となる内部電極から圧電体を介してプラス極となる内部電極間へと移動することで、積層型圧電素子の固有抵抗が変化して、本来の変位量が減少していくものと考えられる。さらに、外部電極に含有する場合には、積層型圧電素子の外部電極に電圧を印加した場合、特に、高電圧の直流電界で駆動させると、ハロゲンイオンがマイナス極となる外部電極から、同じくマイナス極となる内部電極または圧電体を介してプラス極となる内部電極間へと移動することで、積層型圧電素子の固有抵抗が変化して、本来の変位量が減少していくものと考えられる。

[0032] これらの任意の箇所で発生するハロゲンイオンの移動により、積層型圧電素子の固有抵抗が変化して変位量が変化したり、イオン化した塩素等のハロゲンが外気の水分と結びつき電解質成分を形成することで、素子に高電圧を加えた場合にスパークしたり、電解質成分に電極を構成する金属がイオンとして溶解して、電極構成金属とハロゲンからなる析出物を形成して絶縁不良を起こして駆動が停止する問題があった。そして、ハロゲンイオンの移動はハロゲンイオン濃度の大きい方から小さい方へハロゲンイオンが拡散することで生じると同時に外部から印加される電圧に対しては

ハロゲンイオンの極性と反対のプラス極方向へ選択的に移動する。

- [0033] このアルカリ金属を含有する問題とハロゲン元素を含有する問題が同時に発生すると、それぞれの問題が同時に発生すると同時に、積層型圧電素子の表面に水分が付着すると、イオン化したアルカリ金属によって電解質成分が形成され、素子に高電圧を加えた場合にスパークしたり、電解質成分が乾燥すると塩が形成されるため、内部電極22及び外部電極23を腐食して絶縁不良を起こして駆動が停止する問題があった。
- [0034] 本発明に係る第1の積層型圧電素子は、圧電体層と内部電極とが交互に積層されてなる積層体と、その積層体の第1の側面と第2の側面にそれぞれ形成された外部電極とを備え、隣接する内部電極の一方の内部電極は第1の側面で外部電極に接続され、他方の内部電極は第2の側面で外部電極と接続された積層型圧電素子において、アルカリ金属を5ppm以上300ppm以下含むことを特徴とする。
- [0035] また、本発明に係る第1の積層型圧電素子では、前記圧電体層にアルカリ金属が5ppm以上500ppm以下含まれていてもよいし、前記内部電極にアルカリ金属が5ppm以上500ppm以下含まれていてもよい。さらに、本発明に係る第1の積層型圧電素子では、前記外部電極にアルカリ金属が5ppm以上500ppm以下含まれていてもよい。
- [0036] 本発明に係る第1の積層型圧電素子では、前記アルカリ金属がNa、Kのうち少なくとも1種以上であってもよい。
- また、本発明に係る第1の積層型圧電素子においてさらに、ハロゲン元素を5ppm以上1000ppm以下含んでもよい。
- [0037] 以上のように本発明に係る第1の積層型圧電素子において、積層型圧電素子中の不純物であるアルカリ金属の量を上記範囲に制限すると、圧電体、内部電極又は外部電極におけるアルカリ金属イオンの存在が抑制される。これにより、高電圧、高圧力の環境下で長期間連続駆動させた場合でも、積層型圧電素子の温度を一定に保つことができ、所望の変位量の変化を防止できる。その結果、装置の誤作動を抑え、短絡のない耐久性に優れた高信頼性の積層型圧電素子及びそれを用いた噴射装置を提供することができる。

[0038] 本発明に係る第2の積層型圧電素子は、圧電体層と内部電極とが交互に積層されてなる積層体と、その積層体の第1の側面と第2の側面にそれぞれ形成された外部電極とを備え、隣接する内部電極の一方の内部電極は第1の側面で外部電極に接続され、他方の内部電極は第2の側面で外部電極と接続された積層型圧電素子において、ハロゲン元素を5ppm以上1000ppm以下含むことを特徴とする。

[0039] この本発明に係る第2の積層型圧電素子では、前記圧電体にハロゲン元素が5ppm以上1500ppm以下含まれていてもよいし、前記内部電極にハロゲン元素が5ppm以上1500ppm以下含まれていてもよい。

また、本発明に係る第2の積層型圧電素子では、前記外部電極にハロゲン元素が5ppm以上1500ppm以下含まれていてもよい。

また、本発明に係る第2の積層型圧電素子では、前記ハロゲン元素がCl、Brのうち少なくとも1種以上であってもよい。

[0040] 以上の本発明に係る第2の積層型圧電素子において、積層型圧電素子中の不純物であるハロゲン元素の量を上記所定量に制限すると、圧電体、内部電極又は外部電極におけるハロゲン元素のイオン化が抑制される。これにより、高電圧、高圧力の環境下で長期間連続駆動させた場合でも、積層型圧電素子の温度を一定に保つことができ、所望の変位量が実質的に変化しないようにできる。その結果、装置の誤作動を抑え、短絡のない耐久性に優れた高信頼性の積層型圧電素子及びそれを用いた噴射装置を提供することができる。

なお、アルカリ金属とハロゲン元素が同時に含まれている場合も上述と同じ効果を得ることが可能である。

[0041] 本発明に係る第3の積層型圧電素子は、圧電体層と内部電極とが交互に積層されてなる積層体と、その積層体の第1の側面と第2の側面にそれぞれ形成された外部電極とを備え、隣接する内部電極の一方の内部電極は第1の側面で外部電極に接続され、他方の内部電極は第2の側面で外部電極と接続された積層型圧電素子において、 1×10^9 回以上の連続駆動後における素子寸法の駆動前の素子寸法に対する変化率が1%以内であることを特徴とする。

また、本発明に係る第3の積層型圧電素子では、 1×10^9 回以上の連続駆動後に

おける前記内部電極の厚み寸法の駆動前の前記内部電極の厚み寸法に対する変化率が5%以内であることを特徴とする。

- [0042] このように構成された本発明に係る第3の積層型圧電素子は、連続駆動させても、変位量が実効的に変化しないため、装置の誤作動がなくなり、さらに、熱暴走のない優れた耐久性を有している。

また、本発明に係る第3の積層型圧電素子では、連続駆動前後の前記内部電極の厚み寸法の変化率が5%以内とすると、素子寸法の変化率を1%以内とでき、同様の効果が得られる。

- [0043] また、本発明に係る第1〜第3の積層型圧電素子において、前記内部電極中に金属組成物とともに無機組成物を添加することが好ましく、これにより、前記内部電極と前記圧電体の界面の密着強度を増大させることができ、前記内部電極と前記圧電体の剥離を防止できる。前記無機組成物は PbZrO_3 − PbTiO_3 からなるペロブスカイト型酸化物を主成分とすることが好ましい。

- [0044] さらに、本発明に係る第1〜第3の積層型圧電素子において、前記圧電体がペロブスカイト型酸化物を主成分とすることが好ましい。

また、前記圧電体を PbZrO_3 − PbTiO_3 からなるペロブスカイト型酸化物を主成分とすると、前記圧電体と前記内部電極を同時焼成することができるため、焼成工程を短縮でき、併せて、前記内部電極の比抵抗を小さくできる。

さらに、前記積層体の焼成温度は900℃以上1000℃以下であることが好ましい。

またさらに、前記内部電極中の組成のずれを焼成前後で5%以下とすることにより、積層型圧電素子の駆動による伸縮に追従可能な前記内部電極を構成することができるため、前記内部電極の剥離を抑制することができる。

- [0045] また、本発明に係る第4の積層型圧電素子は、圧電体層と内部電極層を交互に積層してなる積層型圧電素子において、前記圧電体層は、 PbTiO_3 − PbZrO_3 を主成分とし、Si含有量が5ppm以上100ppm未満であることを特徴とする。

- [0046] この PbTiO_3 − PbZrO_3 を主成分とし、Siを5ppm以上100ppm未満含有した圧電体層は、粒界にガラス相が形成されず、体積固有抵抗の経時変化を小さくすることができる。そのため、前記圧電体層を用いた積層型圧電素子を、高電界、高圧力下で

長期間連続駆動させた場合でも、外部電極と内部電極とが断線することがない。従って、耐久性に優れた積層型圧電素子を提供することが可能となる。

[0047] この本発明に係る第4の積層型圧電素子では、前記Siが結晶粒界に偏析し、且つこの結晶粒界の厚さが1nm以下であることが好ましい。

[0048] また、本発明に係る第1～第4の積層型圧電素子において、前記内部電極中の金属組成物をVIII族金属および／またはIb族金属を主成分とすることにより、前記内部電極を高い耐熱性を有する金属組成で形成できるため、焼成温度の高い前記圧電体との同時焼成が可能になる。

[0049] さらに、本発明に係る第1～第4の積層型圧電素子において、前記内部電極中のVIII族金属の含有量をM1(重量%)、Ib族金属の含有量をM2(重量%)としたとき、 $0 < M1 \leq 15$ 、 $85 \leq M2 < 100$ 、 $M1 + M2 = 100$ を満足することにより、前記内部電極の比抵抗を小さくできるため、積層型圧電素子を長時間連続駆動させても、前記内部電極部の発熱を抑制することができる。併せて、積層型圧電素子の温度上昇を抑制できるため、素子変位量を安定化することができる。

[0050] また、本発明に係る第1～第4の積層型圧電素子において、前記VIII族金属がNi、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Osのうち少なくとも1種以上であり、Ib族金属がCu、Ag、Auのうち少なくとも1種以上であることにより、前記内部電極の原料として、合金原料および混合粉原料のいずれでも使用することができる。

[0051] さらに、前記VIII族金属がPt、Pdのうち少なくとも1種以上であり、Ib族金属がAg、Auのうち少なくとも1種以上であることにより、耐熱性および耐酸化性に優れた内部電極を形成できる。

[0052] また、前記Ib族金属はCuであってもよく、前記VIII族金属はNiであってもよい。

さらに、前記VIII族金属がNiであり、Ib族金属がCuであることにより、駆動時の変位によって生じる応力を緩和することができるとともに、耐熱性および熱伝導性に優れた前記内部電極を形成できる。

[0053] さらに、本発明に係る積層型圧電素子において、前記内部電極は空隙を含み、前記内部電極の断面における全断面積に対する空隙の占める面積比が5～70%であることが好ましい。このようにすると、圧電体が電界によって変形する際の内部電極に

よる拘束力を弱くでき、圧電体の変位量を大きくできる。また、空隙により内部電極に加わる応力が緩和され、素子の耐久性が向上するという利点がある。さらに、素子内における熱伝導は内部電極が支配的であるが、内部電極に空隙があると、素子外部の急激な温度変化による素子内部の温度変化が緩和されるので、熱衝撃に強い素子が得られる。

発明の効果

[0054] 以上のように構成された本発明に係る積層型圧電素子によれば、高電圧、高圧力の環境下で長期間連続駆動が可能な耐久性に優れた積層型圧電素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0055] [図1A]本発明の積層型圧電素子の構成を示す斜視図である。

[図1B]図1Aの一部を分解して示す分解斜視図である。

[図2]従来の積層型圧電素子を示す斜視図である。

[図3]本発明の噴射装置を示す断面図である。

[図4A]本発明に係る実施の形態10の積層型圧電素子の構成を示す斜視図である。

[図4B]図4AのA-A'線についての断面図である。

符号の説明

[0056] 1, 11・・・圧電体
1a, 13・・・積層体
2, 12・・・内部電極
3・・・絶縁体
5・・・リード線
4, 15・・・外部電極
6, 14・・・不活性部
7・・・導電性補助部材
31・・・収納容器
33・・・噴射孔
35・・・バルブ

43・・・圧電アクチュエータ

発明を実施するための最良の形態

[0057] 本発明に係る実施の形態の積層型圧電素子について、以下に詳細に説明する。

図1Aは、本発明に係る実施の形態の積層型圧電素子の構成を示す斜視図である。また、図1Bは図1Aの一部を分解して示す分解斜視図であり、圧電体層11と内部電極層12との積層状態を示している。

本発明に係る実施の形態の積層型圧電素子は、図1A, Bに示すように、圧電体11と内部電極12とを交互に積層してなる積層体13の一对の対向する側面において、内部電極12の端部が一層おきに電氣的に導通する外部電極15に接合されている。

[0058] すなわち、(1)隣接する2つの内部電極のうち的一方の内部電極は外部電極が形成される一方の側面においてその端部が露出され、他方の内部電極はその端部が一方の側面から露出されることなく内側に位置するように、(2)その隣接する2つの内部電極のうち的一方の内部電極は別の外部電極が形成される他方の側面においてその端部が露出されることなく内側に位置し、他方の内部電極はその端部が他方の側面から露出されるように、積層体が作製され、その積層体の一方の側面と他方の側面にそれぞれ外部電極15が形成されている。これにより、外部電極が形成された各側面において、内部電極12の端部が一層おきに外部電極15に接続される。

[0059] また、積層体13の積層方向の両端には、圧電体11のみが積層された内部電極のない不活性層が設けられている。ここで、本実施の形態の積層型圧電素子を積層型圧電アクチュエータとして使用する場合には、外部電極15にリード線を半田により接続固定し、前記リード線を外部電圧供給部に接続すればよい。

[0060] 以上のように構成された実施の形態の積層型圧電素子では、内部電極12を通じて各圧電体11に所定の電圧が印加され、圧電体11に逆圧電効果による変位を起こさせる。

これに対して、不活性層14は内部電極12が配されていない複数の圧電体11の層であるため、電圧を印加しても変位を生じない。

以下、本発明に係る各実施の形態について詳細に説明する。

[0061] 実施の形態1.

本発明に係る実施の形態1の積層型圧電素子は、圧電体11中のアルカリ金属が5ppm以上500ppm以下である。5ppm以下では、焼結助剤としての機能が著しく低下して、焼成温度を上げなければ圧電体の焼結が進行しないため、積層体13を形成する際、内部電極金属を溶融させてしまう問題が発生するため好ましくない。また、500ppmを超えると、積層型圧電体素子を連続駆動させた場合に、素子の固有抵抗が変化することで、変位量が増加して装置が誤作動するので好ましくない。

特に、連続駆動中の素子変化量の変化率を小さくするには、圧電体11中のアルカリ金属を5ppm以上100ppm以下にすることが好ましい。

さらに、素子変化量の変化率を小さくするには、圧電体11中のアルカリ金属を5ppm以上50ppm以下にすることがより好ましい。

[0062] 次に圧電体中にアルカリ金属を上述の範囲にする製造方法を以下に説明する。

即ち、圧電体11中のアルカリ金属の成分組成を制御するには、圧電体11の原料とバインダー原料にアルカリ金属を酸化物、炭酸塩あるいは硝酸塩などの組成物として添加して不可避不純物として混入する製造方法により実現されるがこれに限定されない。その他に、製造工程において、圧電体11の原料を混合粉砕する粉砕ボールから混入したり、焼成雰囲気から拡散したりするので、積層型圧電素子中のアルカリ金属を制御する場合においては、製造工程からのアルカリ金属の混入を防止するために、他製品と製造工程を独立させ、原料中の不可避不純物となるアルカリ金属の成分組成であるアルカリ金属酸化物あるいは、アルカリ金属炭酸塩、硝酸塩の量を抑制制御して、原料中に添加する製造方法でもよい。

[0063] 実施の形態2.

本発明に係る実施の形態2の積層型圧電素子は、内部電極12中のアルカリ金属が5ppm以上500ppm以下である。5ppm以下では、焼結助剤としての機能が著しく低下して、焼成温度を上げなければ内部電極12の焼結が進行しないため好ましくない。また、500ppmを超えると、積層型圧電素子に高電圧の直流電界を印加した場合、プラス極となった内部電極12から圧電体11にアルカリ金属イオンが拡散して、圧電体11の抵抗値を下げることになり、その結果、素子の固有抵抗が増加することで、変位量が増加して装置が誤作動するので好ましくない。

[0064] 特に、連続駆動中の素子変化量の変化率を小さくするには、内部電極中のアルカリ金属を5ppm以上100ppm以下にすることが好ましい。

さらに、素子変化量の変化率を小さくするには、内部電極中のアルカリ金属を5ppm以上50ppm以下にすることがより好ましい。

[0065] 次に内部電極中にアルカリ金属を上述の範囲にする製造方法を以下に説明する。

即ち、内部電極12中のアルカリ金属の成分組成を制御するには、内部電極12の原料とバインダー原料にアルカリ金属を酸化物あるいは炭酸塩、硝酸塩などの組成物として添加して不可避不純物として混入する製造方法により実現されるがこれに限定されない。その他に、製造工程において、内部電極12の原料を混合粉碎する粉碎ボールから混入したり、焼成雰囲気から拡散したりするので、積層型圧電素子中のアルカリ金属を制御する場合においては、製造工程からのアルカリ金属の混入を防止するために、他製品と製造工程を独立させ、原料中の不可避不純物となるアルカリ金属の成分組成であるアルカリ金属酸化物あるいは、アルカリ金属炭酸塩、硝酸塩の量を抑制制御して、原料中に添加する製造方法でもよい。

[0066] 実施の形態3.

本発明に係る実施の形態3の積層型圧電素子は、外部電極15中のアルカリ金属が5ppm以上500ppm以下である。5ppm以下では、焼結助剤としての機能が著しく低下して、焼成温度を上げなければ外部電極15の焼結が進行しないため、焼成時に内部電極12の金属を溶融させてしまう問題が発生するため好ましくない。さらに、圧電体11への密着力が小さくなるため好ましくない。また、500ppmを超えると、積層型圧電素子に高電圧の直流電界を印加した場合、プラス極となった外部電極15から圧電体11にアルカリ金属イオンが拡散して、圧電体11の抵抗値を下げることで、その結果、素子の固有抵抗が変化することで、変位量に変化して装置が誤作動するので好ましくない。

[0067] 特に、連続駆動中の素子変化量の変化率を小さくするには、外部電極中のアルカリ金属を5ppm以上100ppm以下にすることが好ましい。

さらに、素子変化量の変化率を小さくするには、外部電極中のアルカリ金属を5ppm以上50ppm以下にすることがより好ましい。

[0068] 次に外部電極中にアルカリ金属を上述の範囲にする製造方法を以下に説明する。

即ち、外部電極15中のアルカリ金属の成分組成を制御するには、外部電極15の原料とバインダー原料にアルカリ金属を酸化物あるいは炭酸塩、硝酸塩などの組成物として添加して不可避不純物として混入する製造方法により実現されるがこれに限定されない。その他に、製造工程において、外部電極15の原料を混合粉碎する粉碎ボールから混入したり、焼成雰囲気から拡散したりするので、積層型圧電素子中のアルカリ金属を制御する場合においては、製造工程からのアルカリ金属の混入を防止するために、他製品と製造工程を独立させ、原料中の不可避不純物となるアルカリ金属の成分組成であるアルカリ金属酸化物あるいは、アルカリ金属炭酸塩、硝酸塩の量を抑制制御して、原料中に添加する製造方法でもよい。

[0069] 実施の形態4.

本発明に係る実施の形態4の積層型圧電素子は、積層型圧電体素子中のアルカリ金属が5ppm以上300ppm以下としたものである。5ppm以下では、焼結助剤としての機能が著しく低下して、焼成温度を上げなければ積層体13の焼結が進行しないため好ましくない。また、300ppmを超えると、積層型圧電体素子を連続駆動させた場合に、素子の固有抵抗が変化することで、変位量が増加して装置が誤作動するので好ましくない。特に、連続駆動中の積層型圧電素子の変位量の変化率を小さくするには、積層型圧電素子中のアルカリ金属を5ppm以上100ppm以下にするのが好ましく、さらに好ましくは、アルカリ金属を5ppm以上50ppm以下にする。

[0070] 次に積層型圧電素子中にアルカリ金属を上述の範囲にする製造方法を以下に説明する。

即ち、従来の積層型圧電素子中のアルカリ金属の成分組成を制御するには、圧電体11、内部電極12及び外部電極13のそれぞれの原料とバインダー原料にアルカリ金属を酸化物あるいは炭酸塩、硝酸塩などの組成物として添加して不可避不純物として混入する製造方法により実現されるがこれに限定されない。その他に、製造工程において、圧電体11の原料を混合粉碎する粉碎ボールから混入したり、焼成雰囲気から拡散したりするので、積層型圧電素子中のアルカリ金属を制御する場合においては、製造工程からのアルカリ金属の混入を防止するために、他製品と製造工程を

独立させ、原料中の不可避不純物となるアルカリ金属の成分組成であるアルカリ金属酸化物あるいは、アルカリ金属炭酸塩、硝酸塩の量を抑制制御して、原料中に添加する製造方法でもよい。

[0071] 以上の実施の形態1〜4において、アルカリ金属の含有量は、圧電体11、内部電極12、外部電極においては、積層型圧電素子を切断した上で、それぞれの部位が選択的に残るように、エッチング技術等を用いて、圧電体、内部電極、外部電極を分離した物を試料としてICP発光分析によって検出することができる。また、積層型圧電素子のアルカリ金属の含有量を検出する際は、積層型圧電素子を試料としてICP発光分析によって検出することができる。また、検出方法としてはICP発光分析に限るものではなく、検出限界の下限值が同等であるならば、オージェ分析法またはEPMA (Electron Probe Micro Analysis) 法等の分析方法を用いることもできる。

[0072] 本発明のアルカリ金属としては、Na、Kのうち少なくとも1種以上が好ましい。アルカリ金属にはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウムがあるが、Na、Kは、イオン化しやすく移動のしやすいアルカリ金属であるので、積層型圧電素子の素子抵抗を下げて、積層型圧電素子の変位量を小さくするのに好適である。

[0073] 実施の形態5.

本発明に係る実施の形態5の積層型圧電素子は、圧電体中のハロゲン元素が5ppm以上1500ppm以下である。5ppm以下では、焼結助剤としての機能が著しく低下して、焼成温度を上げなければ圧電体の焼結が進行しないため、積層体13を形成する際、内部電極金属を溶融させてしまう問題が発生するため好ましくない。また、1500ppmを超えると、積層型圧電体素子を連続駆動させた場合に、素子の固有抵抗が変化することで、変位量が変化して装置が誤作動を起こしたり、短絡を起こして駆動が停止したりすることが発生するので好ましくない。

[0074] 特に、連続駆動中の素子変化量の変化率を小さくするには、圧電体中のハロゲン元素を5ppm以上100ppm以下にすることが好ましい。

さらに、素子変化量の変化率を小さくするには、圧電体中のハロゲン元素を5ppm以上50ppm以下にすることがより好ましい。

[0075] 次に圧電体中にハロゲン元素を上記の範囲にする製造方法を以下に説明する。

即ち、圧電体11中のハロゲン元素の成分組成を制御するには、圧電体11の原料とバインダー原料にハロゲン元素をフッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ素化物あるいはアスタチン化合物として添加して不可避不純物として混入する製造方法により実現されるがこれに限定されない。一方、その他に、製造工程において、圧電体11の原料を混合粉砕する粉砕ボールから混入したり、焼成雰囲気から拡散したりするので、積層型圧電素子中のハロゲン元素を制御する場合においては、製造工程からのハロゲン元素の混入を防止するために、他製品と製造工程を独立させ、原料中の不可避不純物となるハロゲン元素の成分組成であるフッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ素化物あるいはアスタチン化合物を抑制制御してハロゲン元素の量を制御する製造方法でもよい。

[0076] 実施の形態6.

本発明に係る実施の形態6の積層型圧電素子は、内部電極中のハロゲン元素が5ppm以上1500ppm以下である。5ppm以下では、焼結助剤としての機能が著しく低下して、焼成温度を上げなければ内部電極の焼結が進行しないため好ましくない。また、1500ppmを超えると、積層型圧電素子に高電圧の直流電界を印加した場合、マイナス極となった内部電極12から圧電体11にハロゲンイオンが拡散して、圧電体11の抵抗値を下げることになり、その結果、素子の固有抵抗が変化することで、変位量に変化して装置が誤作動するので好ましくない。

[0077] 特に、連続駆動中の素子変化量の変化率を小さくするには、内部電極中のハロゲン元素を5ppm以上100ppm以下にすることが好ましい。

さらに、素子変化量の変化率を小さくするには、内部電極中のハロゲン元素を5ppm以上50ppm以下にすることがより好ましい。

[0078] 次に内部電極中にハロゲン元素を上述の範囲にする製造方法を以下に説明する。

即ち、内部電極12中のハロゲン元素の成分組成を制御するには、内部電極12の原料とバインダー原料にハロゲン元素をフッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ素化物あるいはアスタチン化合物として添加して不可避不純物として混入する製造方法により実現されるがこれに限定されない。一方、その他に、製造工程において、圧電体11の原料を混合粉砕する粉砕ボールから混入したり、焼成雰囲気から拡散したりするので

、積層型圧電素子中のハロゲン元素を制御する場合においては、製造工程からのハロゲン元素の混入を防止するために、他製品と製造工程を独立させ、原料中の不可避不純物となるハロゲン元素の成分組成であるフッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ素化合物あるいはアスタチン化合物を抑制制御してハロゲン元素の量を制御する製造方法でもよい。

[0079] 実施の形態7.

本発明に係る実施の形態7の積層型圧電素子は、外部電極中のアルカリ金属が5ppm以上500ppm以下である。5ppm以下では、焼結助剤としての機能が著しく低下して、焼成温度を上げなければ外部電極の焼結が進行しないため、焼成時に内部電極金属を溶融させてしまう問題が発生するため好ましくない。さらに、圧電体11への密着力が小さくなるため好ましくない。また、500ppmを超えると、積層型圧電素子に高電圧の直流電界を印加した場合、マイナス極となった外部電極15から圧電体11にハロゲンイオンが拡散して、圧電体11の抵抗値を下げることになり、その結果、素子の固有抵抗が変化することで、変位量が変化して装置が誤作動するので好ましくない。

[0080] 特に、連続駆動中の素子変化量の変化率を小さくするには、外部電極中のハロゲン元素を5ppm以上100ppm以下にすることが好ましい。

さらに、素子変化量の変化率を小さくするには、外部電極中のハロゲン元素を5ppm以上50ppm以下にすることがより好ましい。

[0081] 次に外部電極中にハロゲン元素を上述の範囲にする製造方法を以下に説明する。

即ち、外部電極15中のハロゲン元素の成分組成を制御するには、外部電極15の原料とバインダー原料にハロゲン元素をフッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ素化合物あるいはアスタチン化合物として添加して不可避不純物として混入する製造方法により実現されるがこれに限定されない。一方、その他に、製造工程において、圧電体11の原料を混合粉砕する粉砕ボールから混入したり、焼成雰囲気から拡散したりするので、積層型圧電素子中のハロゲン元素を制御する場合においては、製造工程からのハロゲン元素の混入を防止するために、他製品と製造工程を独立させ、原料中の不可避不純物となるハロゲン元素の成分組成であるフッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ素化

物あるいはアスタチン化合物を抑制制御してハロゲン元素の量を制御する製造方法でもよい。

[0082] 実施の形態8.

本発明に係る実施の形態8の積層型圧電素子は、積層型圧電体素子中のハロゲン元素が5ppm以上300ppm以下とするのが好ましい。5ppm以下では、焼結助剤としての機能が著しく低下して、焼成温度を上げなければ積層体13の焼結が進行しないため好ましくない。また、300ppmを超えると、積層型圧電体素子を連続駆動させた場合に、素子の固有抵抗が変化することで、変位量が増加して装置が誤作動するので好ましくない。特に、連続駆動中の積層型圧電素子の変化量の変化率を小さくするには、積層型圧電素子中のハロゲン元素を5ppm以上100ppm以下にするのが好ましく、さらに好ましくは、ハロゲン元素を5ppm以上50ppm以下にする。

[0083] 次に積層型圧電素子中にハロゲン元素を上記の範囲にする製造方法を以下に説明する。即ち、従来の積層型圧電素子中のハロゲン元素の成分組成を制御するには、圧電体11、内部電極12及び外部電極13のそれぞれの原料とバインダー原料にハロゲン元素をフッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ素化物あるいはアスタチン化合物として添加して不可避不純物として混入する製造方法により実現されるがこれに限定されない。一方、その他に、製造工程において、圧電体11の原料を混合粉碎する粉碎ボールから混入したり、焼成雰囲気から拡散したりするので、積層型圧電素子中のハロゲン元素を制御する場合においては、製造工程からのハロゲン元素の混入を防止するために、他製品と製造工程を独立させ、原料中の不可避不純物となるハロゲン元素の成分組成であるフッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ素化物あるいはアスタチン化合物を抑制制御してハロゲン元素の量を制御する製造方法でもよい。

[0084] 実施の形態5〜8において、ハロゲン元素の含有量は、圧電体、内部電極、外部電極においては、積層型圧電素子を切断した上で、それぞれの部位が選択的に残るように、エッチング技術等を用いて、圧電体、内部電極、外部電極を分離した物を試料としてイオンクロマトグラフィー法によって検出することができる。また、積層型圧電素子のハロゲン元素の含有量を検出する際は、積層型圧電素子を試料としてイオンクロマトグラフィー法によって検出することができる。また、検出方法としてはイオンクロ

マトグラフィー法に限るものではなく、検出限界の下限值が同等であるならば、オージェ分析法またはEPMA (Electron Probe Micro Analysis) 法等の分析方法を用いることもできる。

[0085] また、さらに好ましくは、積層型圧電素子中にアルカリ金属を5ppm以上300ppm以下及びハロゲン元素を5ppm以上1000ppm以下含むでもよい。これにより、上述した効果とは別に、シルバーマイグレーションを代表とする電極構成金属元素の拡散を防止することができる。

[0086] なお、本発明に用いるハロゲン元素としてCl、Brのうち少なくとも1種以上を用いることが好ましい。ハロゲン元素にはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、アスタチンがあるが、Cl、Brは、イオン化しやすく移動のしやすいハロゲン元素であるので、積層型圧電素子の素子抵抗を下げて、積層型圧電素子の変位量を小さくするのに好適である。

本発明の積層型圧電素子に含まれるアルカリ金属やハロゲン元素を上述の範囲にすることにより、連続駆動中に発生する熱を一定温度にすることができるとともに変位量を一定に保つことが可能となる。

[0087] このように、駆動により発生する積層型圧電素子自身の発熱を抑制するためには、上記不純物の含有する範囲を規定するのに加えて、圧電体11の誘電損失 ($\tan \delta$) を小さくしたり、素子抵抗を小さくしたりする必要がある。

[0088] 実施の形態9.

本発明に係る実施の形態9の積層型圧電素子では、積層型圧電素子の連続駆動前後の素子寸法の変化率が1%以内としてある。これは、積層型圧電素子の連続駆動前後の素子寸法の変化率が1%を超えると、積層型圧電素子の変位量の変化が増大し、積層型圧電素子が熱暴走で破壊されるためである。

[0089] ここで、連続駆動前後の素子寸法の変化率とは、積層型圧電素子に任意の交流電圧を印加し、 1×10^9 回程度連続駆動させた後の積層型圧電素子の積層方向における寸法が、連続駆動前の積層型圧電素子の寸法に対して変化した割合を示している。

また、本発明の積層型圧電素子では、積層型圧電素子の連続駆動前後の内部電極12の厚み寸法の変化率が5%以内としてある。これは、積層型圧電素子の連続駆

動前後の内部電極12の厚み寸法の変化率が5%を超えると、積層型圧電素子の変位量の変化率で示される積層型圧電素子の劣化が増大し、積層型圧電素子の耐久性が著しく低下するためである。

[0090] ここで、連続駆動前後の内部電極の厚み寸法の変化率とは、積層型圧電素子に任意の交流電圧を印加し、 1×10^9 回程度連続駆動させた後の積層型圧電素子の積層方向における内部電極の厚み寸法が、連続駆動前の内部電極の厚み寸法に対して変化した割合を示している。尚、内部電極の厚み寸法は、積層型圧電素子に内部電極12が5以上配されている場合には、不活性層14に接する内部電極12(2箇所)、積層型圧電素子の積層方向の中間に位置する内部電極12(1箇所)、さらに、該中間に位置する内部電極12と前記不活性層14に接する内部電極12との中間に配されている任意の内部電極12(2箇所)の厚み寸法をSEMで測定し、その平均値とした。また、積層型圧電素子に配されている内部電極12が5未満である場合には、すべての内部電極12の厚み寸法を測定し、その平均値を内部電極の厚み寸法とした。

[0091] 本実施の形態9の積層型圧電素子において、連続駆動前後の素子寸法や内部電極12の厚み寸法の変化率を制御するには、内部電極12の酸化による体積膨張を防ぐ必要がある。ここで、前記体積膨張を抑制するためには以下のようにすればよい。

これまで、連続駆動前後の素子寸法や内部電極の厚み寸法の変化を抑制する手段としては、連続駆動中の素子温度を一定に保つ方法や、素子温度に応じて駆動電圧を細かく制御する方法が用いられてきた。具体的には、素子温度をモニターしながら駆動電圧を制御したり、素子周辺温度を制御するために、放熱を積極的に行うヒートシンクを取り付けたりした。

[0092] これに対して、本実施の形態9においては、駆動により発生する素子自身の発熱を抑制することにより、連続駆動中の素子温度を制御した。前記素子温度を制御するためには、圧電体11の誘電損失($\tan \delta$)を小さくしたり、素子抵抗を小さくする必要がある。

圧電体11の誘電損失($\tan \delta$)を小さくするためには、圧電体11を PbZrO_3 - PbTiO_3 等のペロブスカイト型酸化物を主成分として形成する場合、積層体13を酸素過剰

雰囲気中で焼成する方法や、また、積層体13の焼成後の処理において、最大焼成温度からの降温速度を遅くする方法がある。具体的には、降温速度を600℃/時以下にすればよく、好ましくは300℃/時以下にすればよい。また、誘電損失($\tan \delta$)の値としては、1.5%未満であればよく、好ましくは0.5%以下にすればよい。

[0093] また、素子抵抗を小さくするには、内部電極12に比抵抗値が小さい組成の材料を用いるとともに、電気伝導の経路を確保した緻密な構造にするとよい。

さらに、圧電体11の構成材料が有する変位量の温度特性が、使用温度に関係なく一定であることが望ましいので、連続駆動中の素子温度変化に対して変位量が小さい圧電体材料が好ましい。

[0094] また、効率良く素子内部の熱を素子の外側に放出するために、熱が伝わる内部電極12を熱伝導特性の優れた組成にすることが好ましい。

さらに、内部電極12中の金属組成物がVIII族金属および／またはIb族金属を主成分とすることが望ましい。これは、上記の金属組成物は高い耐熱性を有するため、焼成温度の高い圧電体11と内部電極12を同時焼成することも可能である。

[0095] さらに、内部電極12中の金属組成物がVIII族金属の含有量をM1(重量%)、Ib族金属の含有量をM2(重量%)としたとき、 $0 < M1 \leq 15$ 、 $85 \leq M2 < 100$ 、 $M1 + M2 = 100$ を満足する金属組成物を主成分とすることが好ましい。これは、VIII族金属が15重量%を超えると、内部電極12の比抵抗が大きくなり、積層型圧電素子を連続駆動させた場合、内部電極12が発熱する場合があるからである。また、内部電極2中のIb族金属の圧電体11へのマイグレーションを抑制するために、VIII族金属が0.001重量%以上15重量%以下とすることが好ましい。また、積層型圧電素子の耐久性を向上させるという点では、0.1重量%以上10重量%以下が好ましい。また、熱伝導に優れ、より高い耐久性を必要とする場合は0.5重量%以上9.5重量%以下がより好ましい。また、さらに高い耐久性を求める場合は2重量%以上8重量%以下がさらに好ましい。

[0096] ここで、Ib族金属が85重量%未満になると、内部電極12の比抵抗が大きくなり、積層型圧電素子を連続駆動させた場合、内部電極12が発熱する場合があるからである。また、内部金属12中のIb族金属の圧電体11へのマイグレーションを抑制するた

めに、Ib族金属が85重量%以上99.999重量%以下とすることが好ましい。また、積層型圧電素子の耐久性を向上させるという点では、90重量%以上99.9重量%以下が好ましい。また、より高い耐久性を必要とする場合は90.5重量%以上99.5重量%以下がより好ましい。また、さらに高い耐久性を求める場合は92重量%以上98重量%以下がさらに好ましい。

[0097] 上記の内部電極12中の金属成分の重量%を示すVIII族金属、Ib族金属はEPM A (Electron Probe Micro Analysis) 法等の分析方法で特定できる。

さらに、本発明の内部電極12中の金属成分は、VIII族金属がNi、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Osのうち少なくとも1種以上であり、Ib族金属がCu、Ag、Auのうち少なくとも1種以上であることが好ましい。これは、近年における合金粉末合成技術において量産性に優れた金属組成であるからである。

[0098] さらに、内部電極12中の金属成分は、VIII族金属がPt、Pdのうち少なくとも1種以上であり、Ib族金属がAg、Auのうち少なくとも1種以上であることが好ましい。これにより、耐熱性に優れ、比抵抗の小さな内部電極12を形成できる可能性がある。

さらに、内部電極12中の金属成分は、VIII族金属がNiであり、Ib族金属がCuであることが好ましい。これにより、耐熱性および熱伝導性に優れた内部電極12を形成できる可能性がある。

[0099] さらに、内部電極12中には、金属組成物とともに無機組成物を添加することが好ましい。これにより、内部電極12と圧電体11を強固に結合できる可能性があり、前記無機組成物が $\text{PbZrO}_3\text{--PbTiO}_3$ からなるペロブスカイト型酸化物を主成分とすることが好ましい。

[0100] さらに、圧電体11がペロブスカイト型酸化物を主成分とすることが好ましい。これは、例えば、チタン酸バリウム(BaTiO_3)を代表とするペロブスカイト型圧電セラミックス材料等で形成されると、その圧電特性を示す圧電歪み定数 d_{33} が高いことから、変位量を大きくすることができ、さらに、圧電体11と内部電極12を同時に焼成することもできる。上記に示した圧電体11としては、圧電歪み定数 d_{33} が比較的高い $\text{PbZrO}_3\text{--PbTiO}_3$ からなるペロブスカイト型酸化物を主成分とすることが好ましい。

[0101] さらに、焼成温度が900℃以上1000℃以下であることが好ましい。これは、焼成温

度が900℃以下では、焼成温度が低いため焼成が不十分となり、緻密な圧電体11を作製することが困難になる。また、焼成温度が1000℃を超えると、焼成時の内部電極12の収縮と圧電体11の収縮のずれから起因した応力が大きくなり、積層型圧電素子の連続駆動時にクラックが発生する可能性があるからである。

- [0102] また、内部電極12中の組成のずれが焼成前後で5%以下であることが好ましい。これは、内部電極12中の組成のずれが焼成前後で5%を超えると、内部電極12中の金属材料が圧電体11へのマイグレーションが多くなり、積層型圧電素子の駆動による伸縮に対して、内部電極12が追従できなくなる可能性がある。

ここで、内部電極12中の組成のずれとは、内部電極12を構成する元素が焼成によって蒸発、または圧電体11へ拡散することにより内部電極12の組成が変わる変化率を示している。

- [0103] また、本発明の積層型圧電素子の側面に端部が露出する内部電極12と端部が露出しない内部電極12とが交互に構成されており、前記端部が露出していない内部電極12と外部電極15間の圧電体部分に溝が形成されており、この溝内に、圧電体12よりもヤング率の低い絶縁体が形成されていることが好ましい。これにより、このような積層型圧電素子では、駆動中の変位によって生じる応力を緩和することができることから、連続駆動させても、内部電極12の発熱を抑制することができる。

- [0104] 次に、本実施の形態1〜9に係る積層型圧電素子の製造製法を説明する。

本製造方法では、まず、 PbZrO_3 — PbTiO_3 等からなるペロブスカイト型酸化物の圧電セラミックスの仮焼粉末と、アクリル系、ブチラル系等の有機高分子から成るバインダーと、DBP(フタル酸ジブチル)、DOP(フタル酸ジブチル)等の可塑剤とを混合してスラリーを作製し、該スラリーを周知のドクターブレード法やカレンダーロール法等のテープ成型法により圧電体11となるセラミックグリーンシートを作製する。

- [0105] 次に、銀—パラジウム等の内部電極を構成する金属粉末にバインダー、可塑剤等を添加混合して導電性ペーストを作製し、これを前記各グリーンシートの上面にスクリーン印刷等によって1〜40 μm の厚みに印刷する。

そして、上面に導電性ペーストが印刷されたグリーンシートを複数積層し、この積層体について所定の温度で脱バインダーを行った後、900〜1200℃で焼成すること

によって積層体13が作製される。好ましくは、上述したように、900〜1000℃の範囲で焼成する。

- [0106] 尚、積層体13は、上記製法によって作製されるものに限定されるものではなく、複数の圧電体11と複数の内部電極12とを交互に積層してなる積層体13を作製できれば、どのような製法によって形成されても良い。

その後、積層型圧電素子の側面に端部が露出する内部電極12と端部が露出しない内部電極12とを交互に形成して、端部が露出していない内部電極12と外部電極15間の圧電体部分に溝を形成して、この溝内に、圧電体11よりもヤング率の低い、樹脂またはゴム等の絶縁体を形成する。ここで、前記溝は内部ダイシング装置等で積層体13の側面に形成される。

- [0107] 外部電極15は構成する導電材はアクチュエータの伸縮によって生じる応力を十分に吸収するという点から、ヤング率の低い銀、若しくは銀が主成分の合金が望ましい。

ガラス粉末に、バインダーを加えて銀ガラス導電性ペーストを作製し、これをシート状に成形し、乾燥した(溶媒を飛散させた)シートの生密度を $6\sim 9\text{g}/\text{cm}^3$ に制御し、このシートを、柱状積層体13の外部電極形成面に転写し、ガラスの軟化点よりも高い温度、且つ銀の融点(965℃)以下の温度で、且つ焼成温度(℃)の $4/5$ 以下の温度で焼き付けを行うことにより、銀ガラス導電性ペーストを用いて作製したシート中のバインダー成分が飛散消失し、3次元網目構造をなす多孔質導電体からなる外部電極15を形成することができる。

- [0108] なお、前記銀ガラス導電性ペーストの焼き付け温度は、ネック部を有効的に形成し、銀ガラス導電性ペースト中の銀と内部電極12を拡散接合させ、また、外部電極15中の空隙を有効に残存させ、さらには、外部電極15と柱状積層体13側面とを部分的に接合させるという点から、550〜700℃が望ましい。また、銀ガラス導電性ペースト中のガラス成分の軟化点は、500〜700℃が望ましい。

- [0109] 焼き付け温度が700℃より高い場合には、銀ガラス導電性ペーストの銀粉末の焼結が進みすぎ、有効的な3次元網目構造をなす多孔質導電体を形成することができず、外部電極15が緻密になりすぎてしまい、結果として外部電極15のヤング率が高く

なりすぎ駆動時の応力を十分に吸収することができずに外部電極15が断線してしまう可能性がある。好ましくは、ガラスの軟化点の1.2倍以内の温度で焼き付けを行った方がよい。

[0110] 一方、焼き付け温度が550℃よりも低い場合には、内部電極12端部と外部電極15の間で十分に拡散接合がなされないために、ネック部が形成されず、駆動時に内部電極12と外部電極15の間でスパークを起こしてしまう可能性がある。

なお、銀ガラス導電性ペーストのシートの厚みは、圧電体11の厚みよりも薄いことが望ましい。さらに好ましくは、アクチュエータの伸縮に追従するという点から、50 μ m以下がよい。

[0111] 次に、外部電極15を形成した積層体13をシリコンゴム溶液に浸漬するとともに、シリコンゴム溶液を真空脱気することにより、積層体13の溝内部にシリコンゴムを充填し、その後シリコンゴム溶液から積層体13を引き上げ、積層体13の側面にシリコンゴムをコーティングする。その後、溝内部に充填、及び柱状積層体13の側面にコーティングした前記シリコンゴムを硬化させることにより、本発明の積層型圧電素子が完成する。

[0112] そして、外部電極15にリード線を接続し、該リード線を介して一対の外部電極15に0.1〜3kV/mmの直流電圧を印加し、積層体13を分極処理することによって、本発明の積層型圧電素子を利用した積層型圧電アクチュエータが完成し、リード線を外部の電圧供給部に接続し、リード線及び外部電極15を介して内部電極12に電圧を印加させれば、各圧電体11は逆圧電効果によって大きく変位し、これによって例えばエンジンに燃料を噴射供給する自動車用燃料噴射弁として機能する。

[0113] さらに、外部電極15の外面に、金属のメッシュ若しくはメッシュ状の金属板が埋設された導電性接着剤からなる導電性補助部材を形成してもよい。この場合には、外部電極15の外面に導電性補助部材を設けることによりアクチュエータに大電流を投入し、高速で駆動させる場合においても、大電流を導電性補助部材に流すことができ、外部電極15に流れる電流を低減できるという理由から、外部電極15が局所発熱を起こし断線することを防ぐことができ、耐久性を大幅に向上させることができる。さらに、導電性接着剤中に金属のメッシュ若しくはメッシュ状の金属板を埋設しているた

め、前記導電性接着剤にクラックが生じるのを防ぐことができる。

金属のメッシュとは金属線を編み込んだものであり、メッシュ状の金属板とは、金属板に孔を形成してメッシュ状にしたものをいう。

[0114] さらに、前記導電性補助部材を構成する導電性接着剤は銀粉末を分散させたポリイミド樹脂からなることが望ましい。即ち、比抵抗の低い銀粉末を、耐熱性の高いポリイミド樹脂に分散させることにより、高温での使用に際しても、抵抗値が低く且つ高い接着強度を維持した導電性補助部材を形成することができる。さらに望ましくは、前記導電性粒子はフレーク状や針状などの非球形の粒子であることが望ましい。これは、導電性粒子の形状をフレーク状や針状などの非球形の粒子とすることにより、該導電性粒子間の絡み合いを強固にすることができ、該導電性接着剤のせん断強度をより高めることができるためである。

[0115] 本発明の積層型圧電素子はこれらに限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲であれば種々の変更は可能である。

また、上記では、積層体13の対向する側面に外部電極15を形成した例について説明したが、本発明では、例えば隣接する側面に一对の外部電極を形成してもよい。

[0116] 実施の形態10.

図4Aは、本発明に係る実施の形態10の積層型圧電素子(積層型圧電アクチュエータ)の斜視図である。また、図4Bは、図4AのA-A'線についての断面図である。

本実施の形態10の積層型圧電アクチュエータは、図4に示すように、複数の圧電体1と複数の内部電極2とを交互に積層してなる四角柱状の柱状積層体1aの側面において、内部電極2の端部を一層おきに絶縁体3で被覆し、絶縁体3で被覆していない内部電極2の端部に、銀を主成分とする導電材とガラスからなり、且つ3次元網目構造をなす多孔質導電体からなる外部電極4を接合し、各外部電極4にリード線5を接続固定して構成されている。尚、符号6は不活性層である。

[0117] そして、圧電体1は、詳細を後述するPZT系圧電セラミックス材料で形成されている。この圧電セラミックスは、その圧電特性を示す圧電歪み定数 d_{33} が高いものが望ましい。

また、圧電体1の厚み、つまり内部電極2間の距離は50〜250 μm が望ましい。これにより、積層型圧電アクチュエータは電圧を印加して、より大きな変位量を得るために積層数を増加させたとしても、アクチュエータの小型化、低背化ができるとともに、圧電体1の絶縁破壊を防止できる。

[0118] 圧電体1の間には内部電極2が配されているが、この内部電極2の金属組成物が周期律表第8族金属と第1b族金属とから構成されている。前記第8族金属はPt、Pdのうち少なくとも一種であり、第1b族金属はAu、Agのうち少なくとも一種からなることが好ましい。例としては、Ag-Pd合金が挙げられる。

[0119] 第8族金属の含有量をM1(重量%)、第1b族金属の含有量をM2(重量%)としたとき、 $0 < M1 < 15$ 、 $85 < M2 < 100$ であると、高価な材料である第1b族金属の含有量を減らすことができるため、安価な積層型圧電素子を提供することができる。しかし、第1b族金属の含有量を減らすと合金金属の融点が低下するため、1000℃以下の低温でも焼結する磁器でなければ用いることができない。磁器組成中にSiを5ppm以上100ppm未満含有していると磁器の結晶が成長しやすくなり、より低温で焼結しやすくなる。また、前記範囲のSi含有量であれば圧電特性に悪影響を及ぼさない。

[0120] また、柱状積層体1aの側面に一層おきに深さ30〜500 μm 、積層方向の幅30〜200 μm の溝が形成されており、この溝内には、圧電体1よりもヤング率の低いガラス、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、シリコーンゴム等が充填されて絶縁体3が形成されている。この絶縁体3は、柱状積層体1aとの接合を強固とするために、柱状積層体1aの変位に対して追従する弾性率が低い材料、特にシリコーンゴム等からなることが好適である。

[0121] 柱状積層体1aの対向する側面には外部電極4が接合されており、該外部電極4には、積層されている内部電極2が一層おきに電氣的に接続されている。この外部電極4は、接続されている各内部電極2に圧電体1を逆圧電効果により変位させるに必要な電圧を共通に供給する作用をなす。

さらに、外部電極4にはリード線5が半田により接続固定されている。このリード線5は外部電極4を外部の電圧供給部に接続する作用をなす。

[0122] そして、本発明では、圧電セラミックスは、前記圧電体1を構成する圧電セラミックス

が PbTiO_3 – PbZrO_3 を主成分とし、Si含有量が5ppm以上100ppm未満であることを特徴とする。Siは磁器の強度を向上させる効果があり、前記範囲のSi含有量であれば、粒界にSiが偏析して、結晶粒間の結合が強くなるため、加工時や超音波洗浄時等に脱粒しにくくなる。また、体積固有抵抗の劣化機構で、直流電界によって誘発される結晶粒界の劣化が磁器の劣化に対応していることが知られている。圧電セラミックスでは結晶粒界は結晶粒の内部よりも高い抵抗率を有していることが知られ、直流電界が印加された場合、Maxwell-Wagnerタイプの分極が結晶粒界に強い電界を発生させる。この電界が局所的な絶縁破壊をもたらすことにより、磁器の体積固有抵抗が劣化すると考えられている。以上のような点からSi含有量が100ppm以上では、粒界にガラス相を形成するため、粒界での抵抗率が高まり、粒界に強い電界が発生し、局所的な絶縁破壊を起こすため、体積固有抵抗の劣化が起こりやすい。100ppm未満では粒界に明確なガラス相は形成せず、単分子程度の SiO_2 として存在している。そのため、粒界での抵抗率が低くなり、局所的な絶縁破壊を起こりにくすることができる。一方、Si含有量が5ppm未満では、結晶粒間の結合力を向上させる効果が小さいため、加工時や超音波洗浄時に脱粒しやすくなる。

[0123] また、本発明の圧電セラミックスは、Siから成る成分以外の残部は実質的にペロブスカイト型化合物からなる焼結体であるが、ここで残部が実質的にペロブスカイト型化合物からなるとは、他に積極的に含有させるものではなく、不純物以外はペロブスカイト型化合物であることを指し、不純物として含まれる成分(Siは除く)は100ppm未満の範囲であれば含んでいても構わない。

[0124] また、本発明では、Siが結晶粒界に偏析し、且つ磁器の結晶粒界層の厚さが1nm以下であることが好ましい。Si含有量が100ppm未満であれば、Siは結晶粒界に偏析し、粒界層の厚さは1nm以下となる。これにより、磁器の強度を高めつつ、さらに圧電歪定数などの特性には、ほとんど影響を与えず、体積固有抵抗の経時変化を小さくすることができる。これは、結晶粒内にSiが固溶すると圧電特性が著しく低下するが、結晶粒界に偏析すれば圧電歪み特性に対する影響を小さくできるからである。結晶粒界層の厚さが1nmを超えると、結晶粒界に明確なガラス相を形成する。粒界にガラス相があると、粒界の抵抗率が高くなるため結晶粒界で微少な絶縁破壊を起こし

やすくなる。そのため、Siは結晶粒界にガラス相として存在するよりも単分子レベルで存在している方がよい。

- [0125] 好ましくは機械的強度を向上させるために圧電セラミックスの平均結晶粒径Aが0.5〜5 μm であり、その標準偏差をBとした時にB/Aが0.5以下であり、平均ボイド径Cが0.5〜5 μm であり、その標準偏差をDとした時にD/Cが0.25以下、且つボイド率が5%以下であるとき、外部からの衝撃や繰返疲労に対して強くなる。また、急激に漏れ電流が増加し破壊に到る破壊モードは、なだれモードとして周知であるが、この原因はクラック、ボイドなどの構造欠陥に起因するため、磁器の微構造が均一であれば、例えばアクチュエータとして用いた場合、連続駆動時の体積固有抵抗の経時変化が小さくなるため、高い信頼性が得られる。
- [0126] 磁器の粒径が大きくなると抗折強度は低下する傾向にあり、磁器の平均結晶粒径Aが5 μm を越えると、外部からの衝撃や繰返疲労によって破壊されやすくなることや体積固有抵抗が劣化しやすくなり、信頼性が低くなる。逆に磁器の平均結晶粒径を0.5 μm 未満とすることは、原料の微粒化や焼成温度の問題から製法上困難である。このことから磁器の平均結晶粒径は1〜3 μm であることが好ましい。
- [0127] また、磁器の平均結晶粒径Aと標準偏差Bの比B/Aが0.5を超えると、磁器の微構造が均一でなくなり、大きな欠陥や結晶粒が存在するようになる。そのため、外部からの衝撃や繰返疲労によって破壊されやすくなることや、体積固有抵抗が劣化しやすくなり、信頼性が低くなる。
- [0128] 磁器の平均結晶粒径が0.5〜5 μm であるので、磁器中のボイドの平均径Cも同程度の0.5〜5 μm となる。欠陥は小さい方が外部からの衝撃や繰返疲労に対して強くなることと、体積固有抵抗が劣化しにくくなるため、信頼性が向上する。ボイドの平均径が5 μm を超えると、外部からの衝撃や繰返疲労によって破壊されやすくなることや、体積固有抵抗が劣化しやすくなるため、信頼性が低下する。一方、ボイドの平均径を0.5 μm 未満にすることは、原料の微粒化や焼成温度の問題から安価にて製法することが困難である。
- [0129] また、磁器中のボイドの平均径Cとその標準偏差Dとの比D/Cが0.25を超えると磁器中に大きな欠陥が存在し、外部からの衝撃や、繰返疲労によって破壊されやす

くなる。さらにボイド率が5%を超えると欠陥が多すぎるため、外部からの衝撃や繰返疲労によって破壊されやすくなることや、体積固有抵抗が劣化しやすくなるため、信頼性が低下する。また、ボイドは存在しない方が特性や信頼性の面から好ましいが、製法上困難である。

[0130] 本発明の積層型圧電素子の製法について説明する。まず、柱状積層体1aを作製する。先ず、PZTの原料粉末として高純度の PbO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、 WO_3 、 BaCO_3 、 SrCO_3 、 Yb_2O_3 および SiO_2 などの各原料粉末を所定量秤量し、ボールミル等で10〜24時間湿式混合し、次いで、この混合物を脱水、乾燥した後、800〜900℃で1〜3時間仮焼した後、当該仮焼物を再びボールミル等で粒度分布が D_{50} で $0.5 \pm 0.2 \mu\text{m}$ 、 D_{90} で $0.8 \mu\text{m}$ 未満となるように湿式粉碎する。粉碎したPZT等の圧電セラミックスの仮焼粉末と、アクリル系、ブチラール系等の有機高分子から成るバインダーと、DBP(フタル酸ジオチル)、DOP(フタル酸ジブチル)等の可塑剤とを混合してスラリーを作製し、該スラリーを周知のドクターブレード法やカレンダーロール法等のテープ成型法により圧電体1となるセラミックグリーンシートを作製する。

[0131] 次に、Ag-PdあるいはPt粉末にバインダー、可塑剤等を添加混合して導電性ペーストを作製し、これを前記各グリーンシートの上面にスクリーン印刷等によって1〜40 μm の厚みに印刷する。

そして、上面に導電性ペーストが印刷されたグリーンシートを積層し、この積層体について所定の温度で脱バインダーを行った後、900〜1200℃で焼成することによって柱状積層体1aが作製される。

尚、柱状積層体1aは、上記製法によって作製されるものに限定されるものではなく、複数の圧電体と複数の内部電極とを交互に積層してなる柱状積層体1aを作製できれば、どのような製法によって形成されても良い。

[0132] その後、ダイシング装置等により柱状積層体1aの側面に一層おきに溝を形成する。

その後、銀ガラス導電性ペースト等を550〜700℃で焼き付け、外部電極4を形成することができる。

次に、外部電極4を形成した柱状積層体1aをシリコンゴム溶液に浸漬するととも

に、シリコーンゴム溶液を真空脱気することにより、柱状積層体1aの溝内部にシリコーンゴムを充填し、その後シリコーンゴム溶液から柱状積層体1aを引き上げ、柱状積層体1aの側面にシリコーンゴムをコーティングする。その後、溝内部に充填、及び柱状積層体1aの側面にコーティングした前記シリコーンゴムを硬化させる。

その後、外部電極4にリード線6を接続することにより本発明の積層型圧電素子が完成する。

[0133] そして、リード線5を介して一对の外部電極4に0.1〜3kV/mmの直流電圧を印加し、柱状積層体1aを分極処理することによって、製品としての積層型圧電アクチュエータが完成し、リード線5を外部の電圧供給部に接続し、リード線5及び外部電極4を介して内部電極2に電圧を印加させれば、各圧電体1は逆圧電効果によって大きく変位し、これによって例えばエンジンに燃料を噴射供給する自動車用燃料噴射弁として機能する。

[0134] 以上の実施の形態1〜10において、内部電極2は空隙を有し、内部電極2の断面における全断面積に対する空隙の占める面積比(以下、空隙率という。)が5〜70%であることが好ましい。

このように、空隙を含む内部電極2を用いて積層型圧電体素子を構成することにより、耐久性の高い積層型圧電素子が得られる。内部電極2における空隙率が5%より小さいと圧電体の変位に対する拘束力が強くなり、空隙の存在による効果が小さくなる。また、内部電極2における空隙率が70%より大きいと、内部電極2の導電率が小さくなりかつ強度が低下するので好ましくない。素子の耐久性を高めるためには、内部電極2の空隙率は7〜70%であることがより好ましく、さらに好ましくは内部電極2の空隙率を10〜60%とすることで高い変位量を確保しかつ高い耐久性を得ることができる。

[0135] ここで、内部電極2の空隙率とは、上述したように、内部電極2の断面における全断面積に対する空隙の占める面積比をいうが、具体的には以下のようにして求めることができる。

すなわち、積層型圧電体素子を積層方向と平行に切断し、その縦断面に露出した一内部電極2における全断面積と空隙が占める空隙占有面積を、例えば、顕微鏡観

察により求める。そして、その面積比から内部電極2の空隙率（（空隙占有面積／全断面積）×100）を算出する。

[0136] また、空隙を含む内部電極2は以下のようにして作製することができる。

まず、内部電極2を構成する金属粉末として、焼成後に内部電極2に空隙ができるように、融点の異なる2種類以上の材料を用いる。この際、目的に応じて金属材料として合金を用いることもできる。

そして、内部電極2を構成する金属粉末中、最も融点が高い金属の融点以上で、最も融点が高い金属の融点以下の温度で仮焼する。このような温度で仮焼すると、内部電極2を構成する金属粉末中、その融点以上となって溶けた金属又は合金が毛管現象により、溶けていない金属の隙間に移動し、溶けた金属のあった場所に空隙が形成される。この方法では、内部電極2を構成する2種以上の金属粉末の混合割合、及び温度を調整することにより、内部電極2の空隙率を所望の割合に設定できる。

尚、内部電極2の空隙は、例えば、内部電極2を形成するために用いる導電性ペーストを調整する際に金属粉末間にできる僅かな隙間、または導電性ペーストに含まれるバインダーが焼失した後に生じた隙間等を利用して形成してもよい。

[0137] また、内部電極2を構成する材料と濡れ性の悪い物質を内部電極用の導電性ペーストに添加したり、内部電極用導電性ペーストが印刷される圧電体グリーンシートの表面に内部電極2を構成する材料と濡れ性の悪い物質をコートすることで内部電極2中に空隙を形成することもできる。ここで、内部電極2を構成する材料と濡れ性の悪い材料として、例えば、BNが挙げられる。

[0138] 以上実施の形態1〜10ではそれぞれ、特定の構成の積層型圧電素子について説明したが、本発明では、以上説明した要素を種々組み合わせて種々の積層型圧電素子を構成することができる。例えば、図4A, Bで示された構造の素子に、実施の形態1〜9で説明した圧電体層及び内部又は外部電極を組み合わせてもよいし、図1Aに示す構造の素子に、実施の形態10で説明した圧電体セラミックを適用してもよい。

[0139] 実施の形態11.

図3は、本発明に係る実施の形態11の噴射装置を示すもので、収納容器31の一

端には噴射孔33が設けられ、また収納容器31内には、噴射孔33を開閉することができるニードルバルブ35が収容されている。

噴射孔33には燃料通路37が連通可能に設けられ、この燃料通路37は外部の燃料供給源に連結され、燃料通路37に常時一定の高圧で燃料が供給されている。従って、ニードルバルブ35が噴射孔33を開放すると、燃料通路37に供給されていた燃料が一定の高圧で内燃機関の図示しない燃料室内に噴出されるように形成されている。

また、ニードルバルブ35の上端部は直径が大きくなっており、収納容器31に形成されたシリンダ39と摺動可能なピストン41となっている。そして、収納容器31内には、上記した圧電アクチュエータ43が収納されている。

[0140] このような噴射装置では、圧電アクチュエータ43が電圧を印加されて伸長すると、ピストン41が押圧され、ニードルバルブ35が噴射孔33を閉塞し、燃料の供給が停止される。また、電圧の印加が停止されると圧電アクチュエータ43が収縮し、皿バネ45がピストン41を押し返し、噴射孔33が燃料通路37と連通して燃料の噴射が行われるようになっている。

[0141] また、本発明は積層型圧電素子および噴射装置に関するものであるが、上記実施例に限定されるものではなく、例えば、自動車エンジンの燃料噴射装置、インクジェット等の液体噴射装置、光学装置等の精密位置決め装置や振動防止装置等に搭載される駆動素子、または、燃焼圧センサ、ノックセンサ、加速度センサ、荷重センサ、超音波センサ、感圧センサ、ヨーレートセンサ等に搭載されるセンサ素子、ならびに圧電ジャイロ、圧電スイッチ、圧電トランス、圧電ブレーカー等に搭載される回路素子以外であっても、圧電特性を用いた素子であれば、実施可能であることは言うまでもない。

実施例

[0142] (実験例1)

本発明の積層型圧電素子からなる積層型圧電アクチュエータを以下のようにして作製した。

まず、チタン酸ジルコン酸鉛($\text{PbZrO}_3\text{--PbTiO}_3$)を主成分とする圧電セラミックの

仮焼粉末、バインダー、及び可塑剤を混合したスラリーを作製し、ドクターブレード法で厚み $150\text{ }\mu\text{m}$ の圧電体11になるセラミックグリーンシートを作製した。

- [0143] このセラミックグリーンシートの片面に、任意の組成比で形成された銀-パラジウム合金にバインダーを加えた導電性ペーストが、スクリーン印刷法により $3\text{ }\mu\text{m}$ の厚みに形成されたシートを300枚積層し、 1000°C で焼成した。なお、圧電体11、内部電極12および外部電極13の原料中に K_2CO_3 あるいは Na_2CO_3 粉末を添加した。

得られた焼結体の積層型圧電素子、圧電体、内部電極および外部電極に含まれるアルカリ金属はICP分析を用いて検出した。

その後、ダイシング装置により積層体の側面の内部電極の端部に一層おきに深さ $50\text{ }\mu\text{m}$ 、幅 $50\text{ }\mu\text{m}$ の溝を形成した。

- [0144] 次に、平均粒径 $2\text{ }\mu\text{m}$ のフレーク状の銀粉末を90体積%と、残部が平均粒径 $2\text{ }\mu\text{m}$ のケイ素を主成分とする軟化点が 640°C の非晶質のガラス粉末10体積%との混合物に、バインダーを銀粉末とガラス粉末の合計重量100質量部に対して8質量部添加し、十分に混合して銀ガラス導電性ペーストを作製した。このようにして作製した銀ガラス導電性ペーストを離型フィルム上にスクリーン印刷によって形成し、乾燥後、離型フィルムより剥がして、銀ガラス導電性ペーストのシートを得た。このシートの生密度をアルキメデス法にて測定したところ、 $6.5\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

- [0145] そして、銀ガラスペーストのシートを積層体の外部電極面に転写し、 650°C で30分焼き付けを行い、3次元網目構造をなす多孔質導電体からなる外部電極を形成した。なお、この時の外部電極の空隙率は、外部電極の断面写真の画像解析装置を用いて測定したところ40%であった。

その後、外部電極にリード線を接続し、正極及び負極の外部電極にリード線を介して $3\text{kV}/\text{mm}$ の直流電界を15分間印加して分極処理を行い、図1に示すような積層型圧電素子を用いた積層型圧電アクチュエータを作製した。

得られた積層型圧電素子に 170V の直流電圧を印加した結果、積層方向に $45\text{ }\mu\text{m}$ の変位量が得られた。さらに、この積層型圧電素子に室温で $0\sim+170\text{V}$ の交流電圧を 150Hz の周波数にて印加し駆動試験を行った。

- [0146] そして、この積層型圧電素子が駆動回数 1×10^9 回に達した時の変位量(μm)を

測定して、連続駆動を開始する前の積層型圧電素子初期状態の変位量と比較して、変位量と積層型圧電素子の劣化の度合いを変位量の変化率(%)として算出して、表1〜4に記載した。なお、表1は積層型圧電素子中のアルカリ金属を変化させたものであり、表2は圧電体中のアルカリ金属を変化させたものであり、表3は内部電極のアルカリ金属を変化させたものであり、表4は外部電極のアルカリ金属を変化させたものである。

[0147] 表1

表1-1

No	圧電体中の アルカリ金 属量 (ppm)	アルカリ金 属の種類	初期状態の変位量 (μm) =A
*1-1	2	Na	圧電体焼結せず
1-2	5	Na	45.0
1-3	30	Na	45.0
1-4	50	Na	45.0
1-5	70	Na	45.0
1-6	100	Na	45.0
1-7	250	Na	45.0
1-8	500	Na	45.0
*1-9	750	Na	45.0
1-10	5	K	45.0
1-11	30	K	45.0
1-12	50	K	45.0
1-13	70	K	45.0
1-14	100	K	45.0
1-15	250	K	45.0
1-16	500	K	45.0
*1-17	750	K	45.0

表1-2

No	連続駆動 (1×10^9) 後の変位量 (μm) = B	初期状態に対する連続駆動後の 変位量変化率 (%) = $ (A - B) / A \times 100$
* 1 - 1	—	—
1 - 2	45.0	0.0
1 - 3	44.9	0.2
1 - 4	44.8	0.4
1 - 5	44.6	0.9
1 - 6	44.6	0.9
1 - 7	44.5	1.1
1 - 8	44.4	1.3
* 1 - 9	44.0	2.2
1 - 10	45.0	0.0
1 - 11	44.9	0.2
1 - 12	44.8	0.4
1 - 13	44.6	0.9
1 - 14	44.6	0.9
1 - 15	44.5	1.1
1 - 16	44.4	1.3
* 1 - 17	44.0	2.2

*発明の範囲外

[0148] 表2

表2-1

No	内部電極中の アルカリ金属 量 (ppm)	アルカリ金 属の 種類	初期状態の 変位量 (μm) = A
* 1 - 1 8	2	Na	圧電体焼結せず
1 - 1 9	5	Na	45.0
1 - 2 0	30	Na	45.0
1 - 2 1	50	Na	45.0
1 - 2 2	70	Na	45.0
1 - 2 3	100	Na	45.0
1 - 2 4	250	Na	45.0
1 - 2 5	500	Na	45.0
* 1 - 2 6	750	Na	45.0
1 - 2 7	5	K	45.0
1 - 2 8	30	K	45.0
1 - 2 9	50	K	45.0
1 - 3 0	70	K	45.0
1 - 3 1	100	K	45.0
1 - 3 2	250	K	45.0
1 - 3 3	500	K	45.0
** 1 - 3 4	750	K	45.0

表2-2

No	連続駆動 (1×10^9) 後 の変位量 (μm) = B	初期状態に対する 連続駆動後の 変位量変化率 (%) $= (A - B) / A \times 100$
* 1 - 1 8	—	—
1 - 1 9	45.0	0.0
1 - 2 0	44.9	0.2
1 - 2 1	44.8	0.4
1 - 2 2	44.6	0.9
1 - 2 3	44.6	0.9
1 - 2 4	44.5	1.1
1 - 2 5	44.4	1.3
* 1 - 2 6	44.0	2.2
1 - 2 7	45.0	0.0
1 - 2 8	44.9	0.2
1 - 2 9	44.8	0.4
1 - 3 0	44.6	0.9
1 - 3 1	44.6	0.9
1 - 3 2	44.5	1.1
1 - 3 3	44.4	1.3
* 1 - 3 4	44.0	2.2

[0149] 表3

表3-1

N o .	外部電極中の アルカリ金属 量 (p p m)	アルカリ金属 の 種類	初期状態の変 位量 (μ m) = A
* 1 - 3 5	2	Na	圧電体焼結せ ず
1 - 3 6	5	Na	45.0
1 - 3 7	30	Na	45.0
1 - 3 8	50	Na	45.0
1 - 3 9	70	Na	45.0
1 - 4 0	100	Na	45.0
1 - 4 1	250	Na	45.0
1 - 4 2	500	Na	45.0
* 1 - 4 3	750	Na	45.0
1 - 4 4	5	K	45.0
1 - 4 5	30	K	45.0
1 - 4 6	50	K	45.0
1 - 4 7	70	K	45.0
1 - 4 8	100	K	45.0
1 - 4 9	250	K	45.0
1 - 5 0	500	K	45.0
* 1 - 5 1	750	K	45.0

表3-2

No	連続駆動 (1×10^9) 後 の変位量 (μm) = B	初期状態に対する 連続駆動後の 変位量変化率 (%) $= (A - B) / A \times 100$
* 1 - 3 5	—	—
1 - 3 6	45.0	0.0
1 - 3 7	44.9	0.2
1 - 3 8	44.8	0.4
1 - 3 9	44.6	0.9
1 - 4 0	44.6	0.9
1 - 4 1	44.5	1.1
1 - 4 2	44.4	1.3
* 1 - 4 3	44.0	2.2
1 - 4 4	45.0	0.0
1 - 4 5	44.9	0.2
1 - 4 6	44.8	0.4
1 - 4 7	44.6	0.9
1 - 4 8	44.6	0.9
1 - 4 9	44.5	1.1
1 - 5 0	44.4	1.3
* 1 - 5 1	44.0	2.2

[0150] 表4

表4-1

No.	素子中のアルカリ金属量 (ppm)	アルカリ金属の種類	初期状態の変位量 (μm) = A
* 1 - 5 2	2	Na	圧電体焼結せず
1 - 5 3	5	Na	45.0
1 - 5 4	30	Na	45.0
1 - 5 5	50	Na	45.0
1 - 5 6	70	Na	45.0
1 - 5 7	100	Na	45.0
1 - 5 8	200	Na	45.0
1 - 5 9	300	Na	45.0
* 1 - 6 0	500	Na	45.0
1 - 6 1	5	K	45.0
1 - 6 2	30	K	45.0
1 - 6 3	50	K	45.0
1 - 6 4	70	K	45.0
1 - 6 5	100	K	45.0
1 - 6 6	200	K	45.0
1 - 6 7	300	K	45.0
* 1 - 6 8	500	K	45.0

表4-2

No	連続駆動 (1×10^9) 後の変位量 (μ m) = B	初期状態に対する 連続駆動後の 変位量変化率 (%) $= (A - B) / A \times 100$
* 1 - 5 2	—	—
1 - 5 3	45.0	0.0
1 - 5 4	44.9	0.2
1 - 5 5	44.8	0.4
1 - 5 6	44.6	0.9
1 - 5 7	44.6	0.9
1 - 5 8	44.5	1.1
1 - 5 9	44.4	1.3
* 1 - 6 0	44.0	2.2
1 - 6 1	45.0	0.0
1 - 6 2	44.9	0.2
1 - 6 3	44.8	0.4
1 - 6 4	44.6	0.9
1 - 6 5	44.6	0.9
1 - 6 6	44.5	1.1
1 - 6 7	44.4	1.3
* 1 - 6 8	44.0	2.2

*発明の範囲外

[0151] 同表より、積層型圧電素子中のアルカリ金属が300ppmを超えると急激に変化率(%)が高くなり劣化が進行することがわかる。また、5ppmよりも低いと圧電体の焼結が行われなくなり、圧電体としての機能を有さないものであった。従って、積層型圧電素子中のアルカリ金属を5ppm以上300ppm以下にすることで、積層型圧電素子を、長期駆動させても、所望の変位量が実効的に変化しないために、装置が誤作動することなく、耐久性に優れた高信頼性の圧電アクチュエータを提供することができる。

これらは圧電体、内部電極、外部電極中に含まれるアルカリ金属の量についても同様のことがいえる。

[0152] (実験例2)

圧電体には、塩化チタンを添加し、内部電極、外部電極の原料中にはAgClを添加する以外は実験例1と同様の実験を行った。なお、得られた積層型圧電素子の圧電体、内部電極および外部電極に含まれるハロゲン元素はイオンクロマトグラフ分析を用いて検出した。実験の結果を表5〜8に示す。

[0153] 表5

表5-1

No.	圧電体中のハロゲン元素量 (ppm)	ハロゲン元素の種類	初期状態の変位量 (μm) = A
*2-1	2	Cl	圧電体焼結せず
2-2	5	Cl	45.0
2-3	20	Cl	45.0
2-4	50	Cl	45.0
2-5	70	Cl	45.0
2-6	100	Cl	45.0
2-7	500	Cl	45.0
2-8	1500	Cl	45.0
*2-9	2000	Cl	45.0
2-10	5	Br	45.0
2-11	20	Br	45.0
2-12	50	Br	45.0
2-13	70	Br	45.0
2-14	100	Br	45.0
2-15	500	Br	45.0
2-16	1500	Br	45.0
*2-17	2000	Br	45.0

表5-2

No	連続駆動 (1×10^9) 後 の変位量 (μm) = B	初期状態に対する 連続駆動後の 変位量変化率 (%) = $ (A - B) / A \times 100$
* 2 - 1	—	—
2 - 2	45.0	0.0
2 - 3	44.9	0.2
2 - 4	44.8	0.4
2 - 5	44.6	0.9
2 - 6	44.6	0.9
2 - 7	44.5	1.1
2 - 8	44.4	1.3
* 2 - 9	44.0	2.2
2 - 10	45.0	0.0
2 - 11	44.9	0.2
2 - 12	44.8	0.4
2 - 13	44.6	0.9
2 - 14	44.6	0.9
2 - 15	44.5	1.1
2 - 16	44.4	1.3
* 2 - 17	44.0	2.2

* 発明の範囲外

[0154] 表6

表6-1

No	内部電極中のハロゲン元素量 (ppm)	ハロゲン元素の種類	初期状態の変位量 (μm) = A
* 2 - 1 8	2	Cl	圧電体焼結せず
2 - 1 9	5	Cl	45.0
2 - 2 0	20	Cl	45.0
2 - 2 1	50	Cl	45.0
2 - 2 2	70	Cl	45.0
2 - 2 3	100	Cl	45.0
2 - 2 4	500	Cl	45.0
2 - 2 5	1500	Cl	45.0
* 2 - 2 6	2000	Cl	45.0
2 - 2 7	5	Br	45.0
2 - 2 8	20	Br	45.0
2 - 2 9	50	Br	45.0
2 - 3 0	70	Br	45.0
2 - 3 1	100	Br	45.0
2 - 3 2	500	Br	45.0
2 - 3 3	1500	Br	45.0
* 2 - 3 4	2000	Br	45.0

*発明の範囲外

表6-2

No	連続駆動 (1×10^9) 後 の変位量 (μm) = B	初期状態に対する 連続駆動後の 変位量変化率 (%) $= (A - B) / A \times 100 $
* 2 - 1 8	—	—
2 - 1 9	45.0	0.0
2 - 2 0	44.9	0.2
2 - 2 1	44.8	0.4
2 - 2 2	44.6	0.9
2 - 2 3	44.6	0.9
2 - 2 4	44.5	1.1
2 - 2 5	44.4	1.3
* 2 - 2 6	44.0	2.2
2 - 2 7	45.0	0.0
2 - 2 8	44.9	0.2
2 - 2 9	44.8	0.4
2 - 3 0	44.6	0.9
2 - 3 1	44.6	0.9
2 - 3 2	44.5	1.1
2 - 3 3	44.4	1.3
* 2 - 3 4	44.0	2.2

[0155] 表7

表7-1

No	外部電極中の ハロゲン元素 量 (p p m)	ハロゲン元 素の種類	初期状態の変位 量 (μ m) = A
* 2 - 3 5	2	Cl	圧電体焼結せず
2 - 3 6	5	Cl	45.0
2 - 3 7	20	Cl	45.0
2 - 3 8	50	Cl	45.0
2 - 3 9	70	Cl	45.0
2 - 4 0	100	Cl	45.0
2 - 4 1	500	Cl	45.0
2 - 4 2	1500	Cl	45.0
* 2 - 4 3	2000	Cl	45.0
2 - 4 4	5	Br	45.0
2 - 4 5	20	Br	45.0
2 - 4 6	50	Br	45.0
2 - 4 7	70	Br	45.0
2 - 4 8	100	Br	45.0
2 - 4 9	500	Br	45.0
2 - 5 0	1500	Br	45.0
* 2 - 5 1	2000	Br	45.0

表7-2

No	連続駆動 (1×10^9) 後 の変位量 (μm) = B	初期状態に対する 連続駆動後の 変位量変化率 (%) = $ (A - B) / A \times 100$
* 2 - 3 5	—	—
2 - 3 6	45.0	0.0
2 - 3 7	44.9	0.2
2 - 3 8	44.8	0.4
2 - 3 9	44.6	0.9
2 - 4 0	44.6	0.9
2 - 4 1	44.5	1.1
2 - 4 2	44.4	1.3
* 2 - 4 3	44.0	2.2
2 - 4 4	45.0	0.0
2 - 4 5	44.9	0.2
2 - 4 6	44.8	0.4
2 - 4 7	44.6	0.9
2 - 4 8	44.6	0.9
2 - 4 9	44.5	1.1
2 - 5 0	44.4	1.3
* 2 - 5 1	44.0	2.2

[0156] 表8

表8-1

No	素子中の ハロゲン元素 量 (p p m)	ハロゲン元素 の 種類	初期状態の 変位量 (μ m) = A
* 2 - 5 2	2	Cl	圧電体焼結せ ず
2 - 5 3	5	Cl	45.0
2 - 5 4	20	Cl	45.0
2 - 5 5	50	Cl	45.0
2 - 5 6	70	Cl	45.0
2 - 5 7	100	Cl	45.0
2 - 5 8	500	Cl	45.0
2 - 5 9	1000	Cl	45.0
* 2 - 6 0	1500	Cl	45.0
2 - 6 1	5	Br	45.0
2 - 6 2	20	Br	45.0
2 - 6 3	50	Br	45.0
2 - 6 4	70	Br	45.0
2 - 6 5	100	Br	45.0
2 - 6 6	500	Br	45.0
2 - 6 7	1000	Br	45.0
* 2 - 6 8	1500	Br	45.0

表8-2

No	連続駆動 (1×10^9)後の 変位量 (μm) = B	初期状態に対する連続駆動後の 変位量変化率 (%) = $ (A - B) / A \times 100 $
* 2 - 5 2	—	—
2 - 5 3	45.0	0.0
2 - 5 4	44.9	0.2
2 - 5 5	44.8	0.4
2 - 5 6	44.6	0.9
2 - 5 7	44.6	0.9
2 - 5 8	44.5	1.1
2 - 5 9	44.4	1.3
* 2 - 6 0	44.0	2.2
2 - 6 1	45.0	0.0
2 - 6 2	44.9	0.2
2 - 6 3	44.8	0.4
2 - 6 4	44.6	0.9
2 - 6 5	44.6	0.9
2 - 6 6	44.5	1.1
2 - 6 7	44.4	1.3
* 2 - 6 8	44.0	2.2

[0157] 同表より、積層型圧電素子中のハロゲン元素が1000ppmを超えると急激に変化率(%)が高くなり劣化が進行することがわかる。また、5ppmよりも低いと圧電体の焼結が行われなくなり、圧電体としての機能を有さないものであった。従って、積層型圧電素子中のアルカリ金属を5ppm以上300ppm以下にすることで、積層型圧電素子を、長期駆動させても、所望の変位量を実効的に変化しないために、装置が誤作動することなく、耐久性に優れた高信頼性の圧電アクチュエータを提供することができる。

これらは圧電体、内部電極、外部電極中に含まれるハロゲン元素の量についても同様のことがいえる。

[0158] 実施例3.

実施例3では、異なる内部電極の材料組成からなる積層型圧電素子を用いて、実

験例1と同様の実験を行った。その結果を表9に示す。

[0159] 表9

表9-1

No	内部電極 金属中 P d (重量%)	内部電極 金属中 P t (重量%)	内部電極 金属中 A g (重量%)	初期状態に対する連続 駆動後の変位量変化率 (%)
3-1	0	0	100	マイグレーションで破 損
3-2	0.001	0	99.999	0.7
3-3	0.01	0	99.99	0.7
3-4	0.1	0	99.9	0.4
3-5	0.5	0	99.5	0.2
3-6	1	0	99	0.2
3-7	2	0	98	0
3-8	4	1	95	0
3-9	5	0	95	0
3-10	8	0	92	0
3-11	9	0	91	0.2
3-12	9.5	0	90.5	0.2
3-13	10	0	90	0.4
3-14	15	0	85	0.7
3-15	20	0	80	0.9
3-16	30	0	70	0.9

表9-2

No	その他の内部電極金属 (重量%)	初期状態に対する連続駆 動後の変位量変化率 (%)
3-17	Cu 100%	0.2
3-18	Cu 99.99%	0.1
3-19	Ni 100%	0.4

[0160] 同表より、No. 3-1の内部電極12を銀100%にした場合は、シルバーマイグレーションにより積層型圧電素子は破損して連続駆動が不可能となった。また、No. 3-15、3-16は内部電極12中の金属組成物においてVIII族金属の含有量が15重量%を超えており、また、Ib族金属の含有量が85重量%未満であるため、連続駆動によって劣化が増大するので、積層型圧電アクチュエータの耐久性が低下した。

[0161] これに対して、No. 3-2〜3-14は内部電極中の金属組成物がVIII族金属の含有量をM1質量%、Ib族金属の含有量をM2質量%としたとき、 $0 \leq M1 \leq 15$ 、 $85 \leq M2 \leq 100$ 、 $M1 + M2 = 100$ 質量%を満足する金属組成物を主成分とするために、内部電極の比抵抗を小さくでき、連続駆動させても内部電極で発生する発熱を抑制できたので、素子変位量が安定した積層型アクチュエータを作製できた。

なお、本発明は、上記実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内で種々の変更を行うことは何等差し支えない。

[0162] 実施例4〜6.

本発明に係る実施例4〜6では、積層型圧電素子からなる積層型圧電アクチュエータを以下のようにして作製した。

まず、チタン酸ジルコン酸鉛(PbZrO_3 - PbTiO_3)を主成分とする圧電セラミックの仮焼粉末、バインダー、及び可塑剤を混合したスラリーを作製し、ドクターブレード法で厚み150 μm の圧電体11になるセラミックグリーンシートを作製した。

[0163] このセラミックグリーンシートの片面に、任意の組成比で形成された銀-パラジウム合金にバインダーを加えた導電性ペーストが、スクリーン印刷法により3 μm の厚みに形成されたシートを300枚積層し、1000℃で焼成した。

次に、ダイシング装置により積層体の側面の内部電極の端部に一層おきに深さ50

μm 、幅 $50\mu\text{m}$ の溝を形成した。

[0164] 次に、平均粒径 $2\mu\text{m}$ のフレーク状の銀粉末を90体積%と、残部が平均粒径 $2\mu\text{m}$ のケイ素を主成分とする軟化点が 640°C の非晶質のガラス粉末10体積%との混合物に、バインダーを銀粉末とガラス粉末の合計重量100質量部に対して8質量部添加し、十分に混合して銀ガラス導電性ペーストを作製した。このようにして作製した銀ガラス導電性ペーストを離型フィルム上にスクリーン印刷によって形成し、乾燥後、離型フィルムより剥がして、銀ガラス導電性ペーストのシートを得た。このシートの生密度をアルキメデス法にて測定したところ、 $6.5\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

[0165] 次に、前記銀ガラスペーストのシートを積層体13の外部電極15面に転写し、 650°C で30分焼き付けを行い、3次元網目構造をなす多孔質導電体からなる外部電極15を形成した。なお、この時の外部電極15の空隙率は、外部電極15の断面写真を画像解析装置を用いて測定したところ40%であった。

その後、外部電極15にリード線を接続し、正極及び負極の外部電極15にリード線を介して $3\text{kV}/\text{mm}$ の直流電界を15分間印加して分極処理を行い、図1に示すような積層型圧電素子を用いた積層型圧電アクチュエータを作製した。

[0166] (実施例4)

上記の製法に加えて、素子抵抗の抵抗値や圧電体11の誘電損失($\tan \delta$)を制御して作製された本発明の積層型圧電アクチュエータにおいて、積層型圧電アクチュエータの連続駆動前後における素子寸法と素子温度の変化率を測定し、それらと積層型圧電アクチュエータの連続駆動後の素子変位量との関連について検証した。

また、比較例として、上記の積層型圧電アクチュエータの連続駆動前後における素子寸法の変化率が1%を超える範囲で形成した試料を作製した。

[0167] 上記のようにして得られた積層型圧電アクチュエータに対して、 170V の直流電圧を印加したところ、すべての積層型圧電アクチュエータにおいて、積層方向に $45\mu\text{m}$ の変位量が得られた。さらに、この積層型圧電アクチュエータを室温で $0\sim+170\text{V}$ の交流電圧を 150Hz の周波数で印加して、 1×10^9 回まで連続駆動した試験を行った。結果は表10に示すとおりである。

[0168] 表10

表10-1

N o .	銀 1 0 0 % の 抵 抗 を 1 と し て 規 格 化 し た 内 部 電 極 抵 抗	初 期 状 態 の 変 位 量 (μ m) = A
4 - 1	2	45.0
4 - 2	3	45.0
4 - 3	4	45.0
4 - 4	5	45.0
4 - 5	8	45.0
4 - 6	10	45.0
4 - 7	5	45.0
* 4 - 8	10	45.0

表10-2

N o .	連 続 駆 動 前 後 (1×10^9 回) の 素 子 温 度 変 化 率 (%)	連 続 駆 動 前 後 (1×10^9 回) の 素 子 寸 法 変 化 率 (%)	連 続 駆 動 前 後 (1×10^9 回) の 素 子 変 位 量 (μ m) = B
4 - 1	0.0	0.0	45.0
4 - 2	0.5	0.1	44.9
4 - 3	0.9	0.2	44.8
4 - 4	1.4	0.3	44.7
4 - 5	2.3	0.5	44.5
4 - 6	3.2	0.7	44.1
4 - 7	4.5	1.0	43.5
* 4 - 8	9.0	2.0	熱 暴 走 で 破 壊

[0169] この表10から、比較例である試料番号4-8は、連続駆動前後の素子寸法の変化

率が1%を超えたため、連続駆動後の素子変位量が著しく低下し、さらに、内部電極12と外部電極15との接合部に高温の局部熱が発生したため、積層型圧電アクチュエータが熱暴走を引き起こして破壊した。

[0170] これに対して、本発明の実施例である試料番号4-1-4-7では、連続駆動前後の素子寸法の変化率が1%以内の範囲で形成した積層型圧電アクチュエータであったため、 1×10^9 回連続駆動させても、連続駆動後の素子変位量が著しく低下することなく、積層型圧電アクチュエータとして必要とする実効的な変位量を有し、また、熱暴走や誤作動が生じない優れた耐久性を有した積層型圧電アクチュエータを作製できた。

[0171] (実施例5)

上記の製法に加えて、素子抵抗の抵抗値や圧電体11の誘電損失($\tan \delta$)を制御して作製された本発明の積層型圧電アクチュエータにおいて、積層型圧電アクチュエータの連続駆動後における内部電極12の厚み寸法の変化率と素子温度の変化率を測定し、それらと積層型圧電アクチュエータの連続駆動前後の変位量の変化率で示される劣化の度合いとの関連について検証した。

[0172] ここで、劣化の度合とは、積層型圧電アクチュエータを任意の回数で駆動させた後の素子変位量(連続駆動後の素子変位量)を測定し、連続駆動前の素子変位量(初期状態の変位量)に対して前記連続駆動後の素子変位量に対して変化した割合で示している。これにより、積層型圧電アクチュエータを所定回数で連続駆動させたことによって引き起こされる劣化の様子を確認することができる。

また、比較例として、上記の積層型圧電アクチュエータの連続駆動前後における内部電極12の厚み寸法の変化率が5%を超える範囲で形成した試料を作製した。

[0173] 上記のようにして得られた積層型圧電アクチュエータに対して、170Vの直流電圧を印加したところ、すべての積層型圧電アクチュエータにおいて、積層方向に $45 \mu\text{m}$ の変位量が得られた。さらに、この積層型圧電アクチュエータを室温で0-+170Vの交流電圧を150Hzの周波数で印加して、 1×10^9 回まで連続駆動させた駆動試験を行った。結果は表11に示すとおりである。

[0174] 表11

表11-1

No	銀100% の抵抗を1 として規格 化した内部 電極抵抗	圧電体の誘 電体損失 $\tan \delta$ (%)	初期状態 の変位量 (μm) = A	連続駆動前後 (1×10^9 回) の素子温度変 化率 (%)
5-1	2	0.5	45.0	0.0
5-2	3	0.5	45.0	0.5
5-3	4	0.5	45.0	0.9
5-4	5	0.5	45.0	1.4
5-5	8	0.5	45.0	2.3
5-6	10	0.5	45.0	3.2
5-7	5	1.5	45.0	4.5
*5-8	8	1.5	45.0	5.4
*5-9	10	2.5	45.0	9.0

表11-2

N o .	連続駆動前後 (1×10^9 回) の内部電極厚み寸法変化率 (%)	連続駆動前後 (1×10^9 回) の素子変位量 (μm) = B	初期状態に対する連続駆動後の変位量変化率 (%) = $ (A - B) / A \times 100 $ = 劣化の度合い (%)
5 - 1	0.0	45.0	0
5 - 2	0.5	44.9	0.2
5 - 3	1.0	44.8	0.4
5 - 4	1.5	44.7	0.7
5 - 5	2.5	44.5	1.1
5 - 6	3.5	44.1	2.0
5 - 7	5.0	43.5	3.3
* 5 - 8	6.0	41.4	8.0
* 5 - 9	10.0	熱暴走で破壊	—

[0175] この表11から、比較例である試料番号5-8および5-9は、連続駆動前後の内部電極12の厚み寸法の変化率が5%を超えたため、連続駆動後の素子変位量が著しく低下し、併せて、劣化の度合が増大した。また、試料番号5-9は内部電極12の著しい発熱により酸化膨張が促進され、積層型圧電アクチュエータが熱暴走を引き起こして破壊した。

[0176] これらに対して、本発明の実施例である試料番号5-1〜5-7では、連続駆動前後の内部電極12の厚み寸法の変化率が5%以内の範囲で形成した積層型圧電アクチュエータであったため、 1×10^9 回連続駆動させた後でも、連続駆動後の素子変位量が著しく低下することなく、積層型圧電アクチュエータとして必要とする実効的な変位量を有し、また、熱暴走や誤作動が生じない優れた耐久性を有した積層型圧電アクチュエータを作製できた。

[0177] (実施例6)

上記の製法において、様々な電極材料組成で形成した内部電極12を有する積層型圧電アクチュエータにおいて、積層型圧電アクチュエータの連続駆動中における

素子変位量の最大変化率を測定し、内部電極12の電極材料組成と積層型圧電アクチュエータの連続駆動による劣化の度合との関連について検証した。

上記のようにして得られた積層型圧電アクチュエータに対して、170Vの直流電圧を印加したところ、すべての積層型圧電アクチュエータにおいて、積層方向に $45\mu\text{m}$ の変位量が得られた。さらに、この積層型圧電アクチュエータを室温で0〜+170Vの交流電圧を150Hzの周波数で印加して、 1×10^9 回まで連続駆動させた駆動試験を行った。結果は表12に示すとおりである。

[0178] 表12

表12-1

No	内部電極金属中のP d (重量%)	内部電極金属中のP t (重量%)	内部電極金属中のA g (重量%)
6-1	0	0	100
6-2	0.001	0	99.999
6-3	0.01	0	99.99
6-4	0.1	0	99.9
6-5	0.5	0	99.5
6-6	1	0	99
6-7	2	0	98
6-8	4	1	95
6-9	5	0	95
6-10	8	0	92
6-11	9	0	91
6-12	9.5	0	90.5
6-13	10	0	90
6-14	15	0	85
6-15	0	0	0
6-16	0	0	0
6-17	0	0	0
6-18	20	0	80
6-19	30	0	70

表12-2

No	内部電極金属中のCu (重量%)	内部電極金属中のNi (重量%)	初期状態に対する連続駆動後の変位量変化率(%) =劣化の度合い(%)
6-1	0	0	マイグレーションで破損
6-2	0	0	0.70
6-3	0	0	0.70
6-4	0	0	0.40
6-5	0	0	0.20
6-6	0	0	0.20
6-7	0	0	0.00
6-8	0	0	0.00
6-9	0	0	0.00
6-10	0	0	0.00
6-11	0	0	0.20
6-12	0	0	0.20
6-13	0	0	0.40
6-14	0	0	0.70
6-15	99.9	0.1	0.00
6-16	100	0	0.20
6-17	0	100	0.40
6-18	0	0	1.10
6-19	0	0	1.10

[0179] この表12から、試料番号6-1は内部電極12を銀100%で形成したため、シルバー・マイグレーションが起こり、積層型圧電アクチュエータの破損が発生するので、連続駆動が困難となった。

また、試料番号6-18、6-19は内部電極12中の金属組成物において、VIII族金属の含有量が15重量%を超えており、また、Ib族金属の含有量が85重量%未満であるため、連続駆動によって劣化が増大するので、積層型圧電アクチュエータの耐久性が低下した。

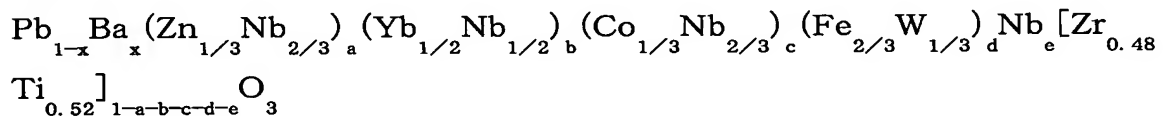
[0180] これらに対して、試料番号6-2-6-15では内部電極12中の金属組成物がVIII族金属の含有量をM1(重量%)、Ib族金属の含有量をM2(重量%)としたとき、 $0 < M1 \leq 15$ 、 $85 \leq M2 < 100$ 、 $M1 + M2 = 100$ を満足する金属組成物を主成分としたため、内部電極12の比抵抗を小さくでき、連続駆動させても内部電極12で発生する発熱を抑制できたので、所定の連続駆動後における素子変位量が安定した積層型アクチュエータを作製できた。

[0181] また、試料番号6-15-6-17は内部電極12中のVIII族金属をNi、またはIb族金属をCuとした金属組成を主成分としたため、内部電極12の比抵抗を小さくでき、連続駆動させても内部電極12で発生する発熱を抑制できたので、所定の連続駆動後における素子変位量が安定した積層型アクチュエータを作製できた。

なお、本発明は、上記実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内で種々の変更を行うことは何等差し支えない。

[0182] 実施例7.

焼結体が



(ここで、x, a, b, c, d, eは1より小さい値)

の組成になるように所定量秤量し、さらにSiO₂を所定量秤量する。素原料中には不純物としてSiO₂を含むが、できるだけ含有量の少ない原料を用いる。ボールミルで18時間湿式混合した後、次いで、この混合物を900℃で2時間仮焼し、当該仮焼物を再びボールミル等で湿式粉碎する。

[0183] その後、この粉碎物に有機バインダーと可塑剤とを混合し、スラリーを作製し、スリッブキャスト法により、厚み150 μmのグリーンシートを作製した。このグリーンシート上にAgが90重量%、Pdが10重量%の比率からなる導電性ペーストを4 μmの厚みにスクリーン印刷し、乾燥させた後、電極膜が形成されたグリーンシートを20枚(圧電歪定数 d_{33} を測定する際は200層)積層し、この積層体の積層方向の両端部に導電性ペーストが塗布されていないグリーンシートを10枚積層した。

[0184] 次にこの積層体を100℃で加熱を行いながら加圧を行い、積層体を一体化し、縦1

0mm×横10mmに切断した後、800℃で10時間の脱バインダーを行い、1000℃にて焼成を行い、1aに示す柱状積層体を作製した。その後、積層型圧電素子の2つの側面において、電極端部を含む圧電磁器の端部に該2側面において互い違いになるように、1層おきに深さ100 μ m、積層方向の幅50 μ mの溝を形成し、該溝部に絶縁体としてシリコーンゴムを充填した。

[0185] この後、絶縁されていない電極の他方の端面に外部電極として熱硬化性導電体を帯状に形成し、200℃の熱処理を行った。この後、正極用外部電極、負極用外部電極にリード線を接続し、積層型圧電素子の外周面にディッピングにより、シリコーンゴムを被覆した後、1kVの分極電圧を印加し、積層型圧電素子全体を分極処理して、図4に示すような本発明の積層型圧電素子を得た。得られた積層圧電素子について0～200Vの電圧を印加した時の変位量を測定するとともに、圧電歪定数 d_{33} を測定した。変位量の測定は上面にアルミニウム箔を張り付けた試料を防振台上に固定し、0～200Vの電圧を試料に印加し、レーザー変位計により素子の中心部および周囲部3箇所測定した値の平均値で評価した。圧電歪定数 d_{33} は、積層数 $n=200$ と変位量 ΔL および印加電圧 $V=200V$ を用い、 $d_{33} = \Delta L / n \cdot V$ の式より算出した。

[0186] また、Si含有量については、ppmオーダーでの定量が行えるICP質量分析法にて定量を行った。また、粒界層の厚さについては、TEM像より算出した。

また脱粒のしやすさについては、純水中で超音波洗浄を10分を行い、その後の表面を金属顕微鏡にて観察した。

絶縁抵抗の経時変化の測定については、HALT (Highly Accelerated Life Testing) 試験を行った。漏れ電流が増加し、絶縁破壊するまでの時間を測定した。条件は雰囲気温度300℃、電界2kV/mmにて試験を行った。

結果を表13に示した。

[0187] 表13

表13-1

試料No.	組成							
	1-x (mol)	x (mol)	a (mol)	b (mol)	c (mol)	d (mol)	e (mol)	1-a-b -c-d- e (mol)
* 7-1	0.95	0.05	0.08	0.04	0.04	0.03	0.005	0.805
7-2	0.95	0.05	0.08	0.04	0.04	0.03	0.005	0.805
7-3	0.95	0.05	0.08	0.04	0.04	0.03	0.005	0.805
7-4	0.95	0.05	0.08	0.04	0.04	0.03	0.005	0.805
7-5	0.95	0.05	0.08	0.04	0.04	0.03	0.005	0.805
7-6	0.95	0.05	0.08	0.04	0.04	0.03	0.005	0.805
7-7	0.95	0.05	0.08	0.04	0.04	0.03	0.005	0.805
* 7-8	0.95	0.05	0.08	0.04	0.04	0.03	0.005	0.805
* 7-9	0.95	0.05	0.08	0.04	0.04	0.03	0.005	0.805
* 7-10	0.955	0.045	0.085	0.04	0.05	0.025	0.005	0.795
* 7-11	0.955	0.045	0.085	0.04	0.05	0.025	0.005	0.795
7-12	0.955	0.045	0.085	0.04	0.05	0.025	0.005	0.795
7-13	0.955	0.045	0.085	0.04	0.05	0.025	0.005	0.795
7-14	0.955	0.045	0.085	0.04	0.05	0.025	0.005	0.795
* 7-15	0.955	0.045	0.085	0.04	0.05	0.025	0.005	0.795

表13-2

No.	Si含有量 (ppm)	d 3 (pm/V)	絶縁破壊する時間 (Hr)	耐脱粒性	粒界層厚み (nm)
* 7-1	150	802	63	○	1.1
7-2	90	810	110	○	0.8
7-3	70	814	114	○	0
7-4	50	806	123	○	0
7-5	30	812	130	○	0
7-6	10	801	126	○	0
7-7	5	793	129	○	0
* 7-8	3	790	124	×	0
* 7-9	0	790	118	×	0
* 7-10	200	760	32	○	1.4
* 7-11	100	755	56	○	1.1
7-12	90	758	102	○	0.4
7-13	50	753	100	○	0
7-14	10	740	106	○	0
* 7-15	0	734	103	×	0

[0188] 表13から判るように、Si含有量が100ppm以上の試料7-1、7-10、7-11について

ては粒界層厚さが1nmを超え、絶縁破壊に至るまでの時間も早いことがわかる。一方、Si含有量が5ppm未満の試料7-8、7-9、7-15では、耐脱粒性が低く、加工後や超音波洗浄後に脱粒が見られた。本発明のSi含有量が5ppm以上100ppm未満の範囲においては、粒界層が1nm以下となり、電圧を印加しても体積固有抵抗が長時間変化せず、絶縁破壊が起こりにくいことがわかる。

- [0189] また、上述した製造方法では組成の制御を行いやすいことから SiO_2 を所定量添加したが焼成後の圧電セラミックスのSi含有量が5ppm以上100ppm未満の範囲にすることができれば、積極的に SiO_2 を添加せず、不純物として SiO_2 を多めに含む出発原料を用いてもかまわない。

産業上の利用可能性

- [0190] 以上、詳細に説明したように、本発明に係る積層型圧電素子は、高電圧、高圧力の環境下で長期間連続駆動が可能でかつ耐久性に優れているので、使用環境の厳しい、例えば、自動車用の燃料噴射装置に適用することが可能で、産業上の利用価値は極めて高い。

請求の範囲

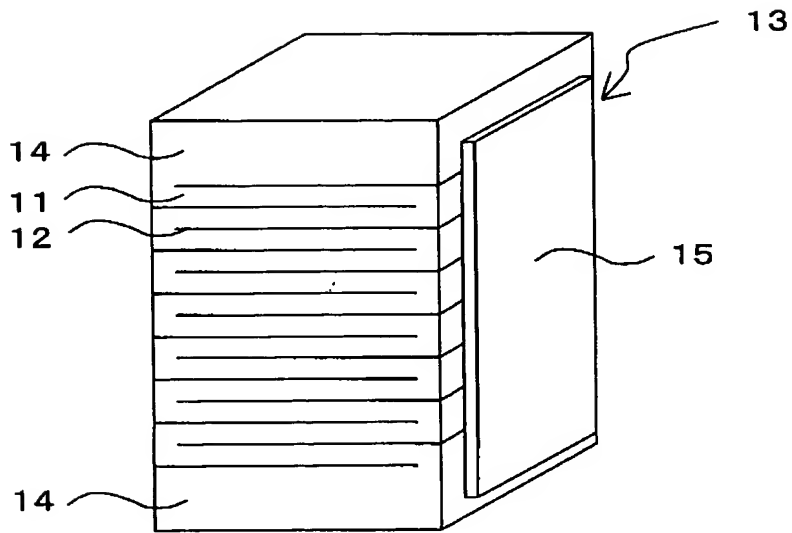
- [1] 圧電体層と内部電極とが交互に積層されてなる積層体と、その積層体の第1の側面と第2の側面にそれぞれ形成された外部電極とを備え、隣接する内部電極の一方の内部電極は第1の側面で外部電極に接続され、他方の内部電極は第2の側面で外部電極と接続された積層型圧電素子において、
アルカリ金属を5ppm以上300ppm以下含むことを特徴とする積層型圧電素子。
- [2] 前記圧電体層にアルカリ金属が5ppm以上500ppm以下含まれることを特徴とする請求項1記載の積層型圧電素子。
- [3] 前記内部電極にアルカリ金属が5ppm以上500ppm以下含まれることを特徴とする請求項1記載の積層型圧電素子。
- [4] 前記外部電極にアルカリ金属が5ppm以上500ppm以下含まれることを特徴とする請求項1記載の積層型圧電素子。
- [5] 前記アルカリ金属がNa、Kのうち少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項1～4のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [6] 前記積層型圧電素子においてさらに、ハロゲン元素を5ppm以上1000ppm以下含むことを特徴とする請求項1～5のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [7] 圧電体層と内部電極とが交互に積層されてなる積層体と、その積層体の第1の側面と第2の側面にそれぞれ形成された外部電極とを備え、隣接する内部電極の一方の内部電極は第1の側面で外部電極に接続され、他方の内部電極は第2の側面で外部電極と接続された積層型圧電素子において、
ハロゲン元素を5ppm以上1000ppm以下含むことを特徴とする積層型圧電素子。
- [8] 前記圧電体にハロゲン元素が5ppm以上1500ppm以下含まれることを特徴とする請求項7記載の積層型圧電素子。
- [9] 前記内部電極にハロゲン元素が5ppm以上1500ppm以下含まれることを特徴とする請求項7記載の積層型圧電素子。
- [10] 前記外部電極にハロゲン元素が5ppm以上1500ppm以下含まれることを特徴とする請求項7記載の積層型圧電素子。
- [11] 前記ハロゲン元素がCl、Brのうち少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項

7～10のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。

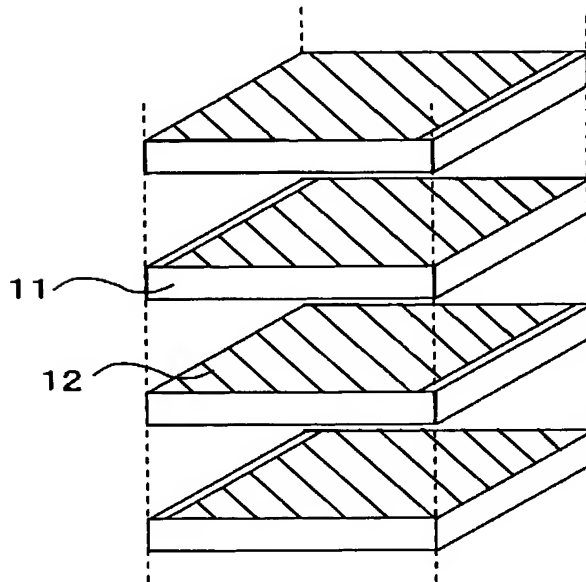
- [12] 圧電体層と内部電極とが交互に積層されてなる積層体と、その積層体の第1の側面と第2の側面にそれぞれ形成された外部電極とを備え、隣接する内部電極の一方の内部電極は第1の側面で外部電極に接続され、他方の内部電極は第2の側面で外部電極と接続された積層型圧電素子において、
 1×10^9 回以上の連続駆動後における素子寸法の駆動前の素子寸法に対する変化率が1%以内であることを特徴とする積層型圧電素子。
- [13] 1×10^9 回以上の連続駆動後における前記内部電極の厚み寸法の駆動前の前記内部電極の厚み寸法に対する変化率が5%以内であることを特徴とする請求項12記載の積層型圧電素子。
- [14] 前記内部電極中に金属組成物とともに無機組成物を添加したことを特徴とする請求項1～13のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [15] 前記無機組成物が PbZrO_3 - PbTiO_3 からなるペロブスカイト型酸化物を主成分とすることを特徴とする請求項14に記載の積層型圧電素子。
- [16] 前記圧電体がペロブスカイト型酸化物を主成分とすることを特徴とする請求項1～15のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [17] 前記圧電体が PbZrO_3 - PbTiO_3 からなるペロブスカイト型酸化物を主成分とすることを特徴とする請求項16に記載の積層型圧電素子。
- [18] 前記積層体の焼成温度が900℃以上1000℃以下であることを特徴とする請求項1～17のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [19] 前記内部電極中の組成のずれが焼成前後で5%以下であることを特徴とする請求項1～18のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [20] 圧電体層と内部電極層を交互に積層してなる積層型圧電素子において、
前記圧電体層は、 PbTiO_3 - PbZrO_3 を主成分とし、Si含有量が5ppm以上100ppm未満であることを特徴とする積層型圧電素子。
- [21] 前記Siが結晶粒界に偏析し、且つこの結晶粒界の厚さが1nm以下であることを特徴とする請求項20に記載の積層型圧電素子。
- [22] 前記内部電極中の金属組成物がVIII族金属および／またはIb族金属を主成分と

- することを特徴とする請求項1〜21のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [23] 前記内部電極中のVIII族金属の含有量をM1(質量%)、Ib族金属の含有量をM2(質量%)としたとき、 $0 < M1 \leq 15$ 、 $85 \leq M2 < 100$ 、 $M1 + M2 = 100$ を満足することを特徴とする請求項22に記載の積層型圧電素子。
- [24] 前記VIII族金属がNi、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Osのうち少なくとも1種以上であり、Ib族金属がCu、Ag、Auのうち少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項22又は23に記載の積層型圧電素子。
- [25] 前記VIII族金属がPt、Pdのうち少なくとも1種以上であり、Ib族金属がAg、Auのうち少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項22〜24のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [26] 前記Ib族金属がCuであることを特徴とする請求項22〜25のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [27] 前記VIII族金属がNiであることを特徴とする請求項22〜25のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [28] 前記内部電極は空隙を含み、前記内部電極の断面における全断面積に対する空隙の占める面積比が5〜70%である請求項1〜27のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [29] 前記第1の側面において、前記他方の内部電極の端部と前記外部電極との間に溝が形成されてその溝に絶縁体が設けられ、前記第2の側面において、前記一方の内部電極の端部と前記外部電極との間に溝が形成されてその溝に絶縁体が設けられ、前記絶縁体は前記圧電体よりもヤング率の低いことを特徴とする請求項1乃至27のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。

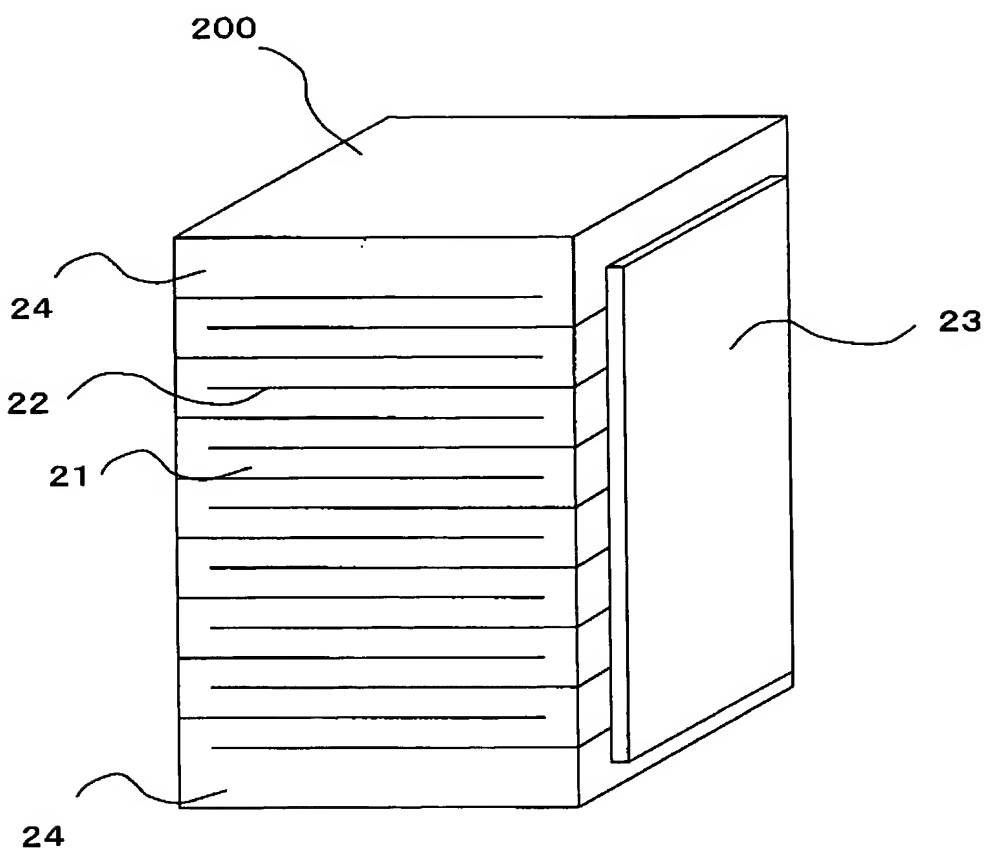
[図1A]



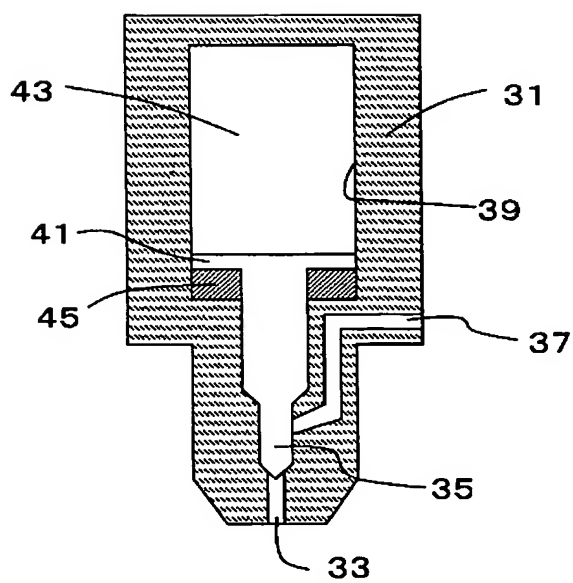
[図1B]



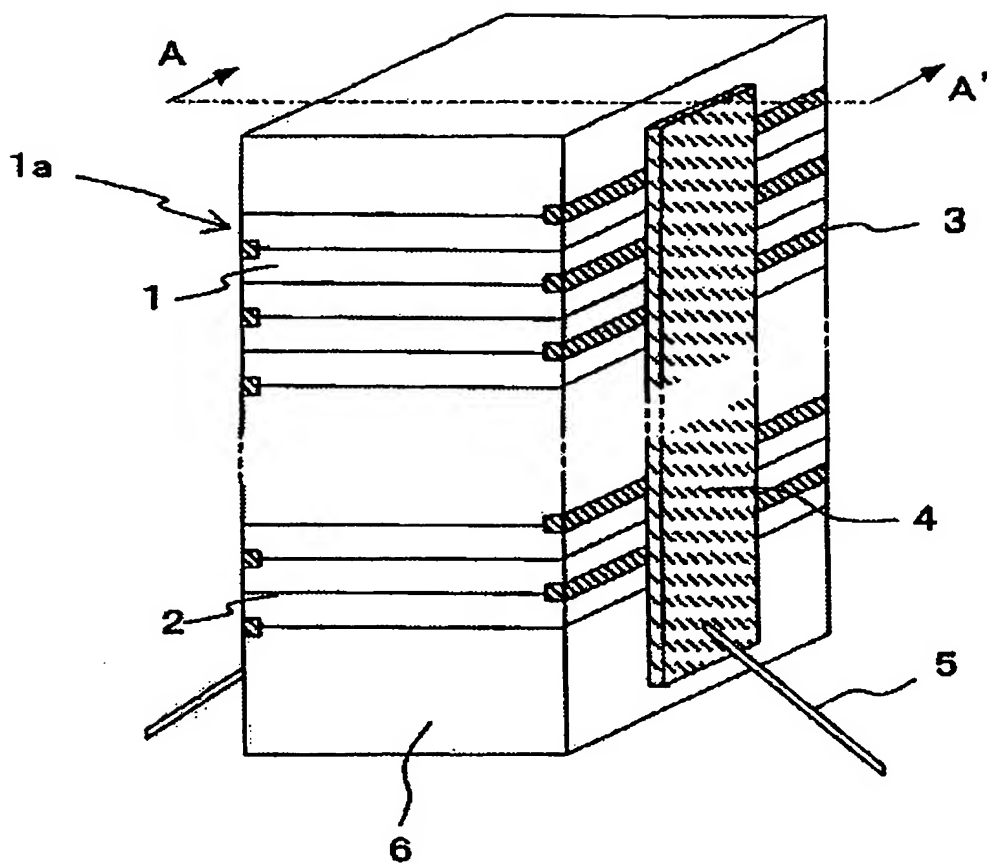
[図2]



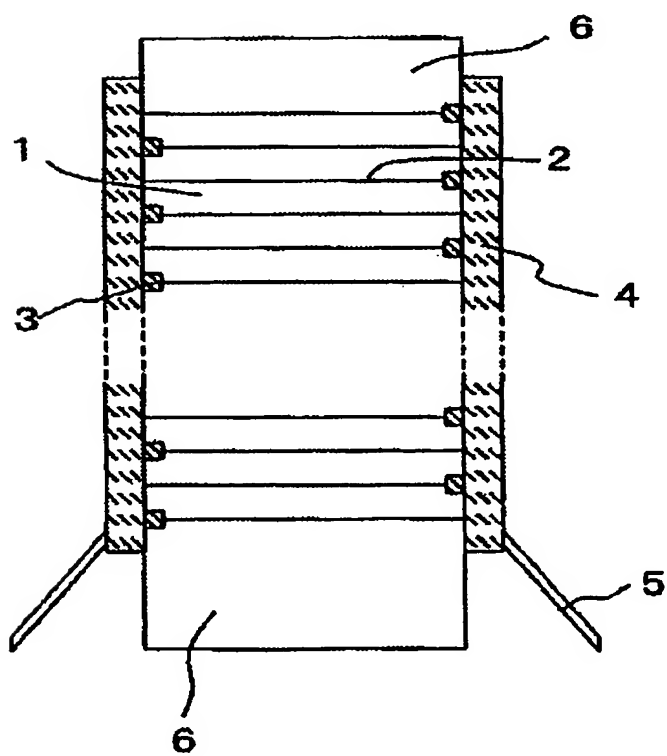
[図3]



[図4A]



[図4B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013796

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L41/083, 41/09, 41/22, F02M51/00, 51/06, H02N2/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L41/083, 41/09, 41/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-342062 A (Kyocera Corp.), 11 December, 2001 (11.12.01), Page 3, left column, line 33 to page 6, right column, line 36; Fig. 1 (Family: none)	12-19, 29
A	JP 5-194016 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 03 August, 1993 (03.08.93), Page 2, left column, line 37 to right column, line 41; Fig. 1 (Family: none)	1-6
A	JP 6-100364 A (Ohara Inc.), 12 April, 1994 (12.04.94), Page 2, right column, line 21 to page 3, right column, last line (Family: none)	7-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 November, 2004 (2.11.04)Date of mailing of the international search report
07 December, 2004 (07.12.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013796

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-197991 A (Kyocera Corp.), 11 July, 2003 (11.07.03), Page 3, left column, line 34 to page 4, right column, line 40; Fig. 1 (Family: none)	20-28

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L41/083, 41/09, 41/22, F02M51/00, 51/06,
H02N2/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L41/083, 41/09, 41/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2001-342062 A (京セラ株式会社), 200 1. 12. 11, 第3頁左欄第33行-第6頁右欄第36行, 第 1図 (ファミリーなし)	12-19, 29
A	J P 5-194016 A (株式会社村田製作所), 1993. 08. 03, 第2頁左欄第37行-右欄第41行, 第1図 (ファ ミリーなし)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 11. 2004

国際調査報告の発送日

07.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

國島 明弘

4M

3238

電話番号 03-3581-1101 内線 3462

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 6-100364 A (株式会社オハラ), 1994. 04. 12, 第2頁右欄第21行-第3頁右欄末行 (ファミリーなし)	7-11
A	JP 2003-197991 A (京セラ株式会社), 2003. 07. 11, 第3頁左欄第34行-第4頁右欄第40行, 第1図 (ファミリーなし)	20-28